


Chem lib
QD
1
.J27

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1897

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer

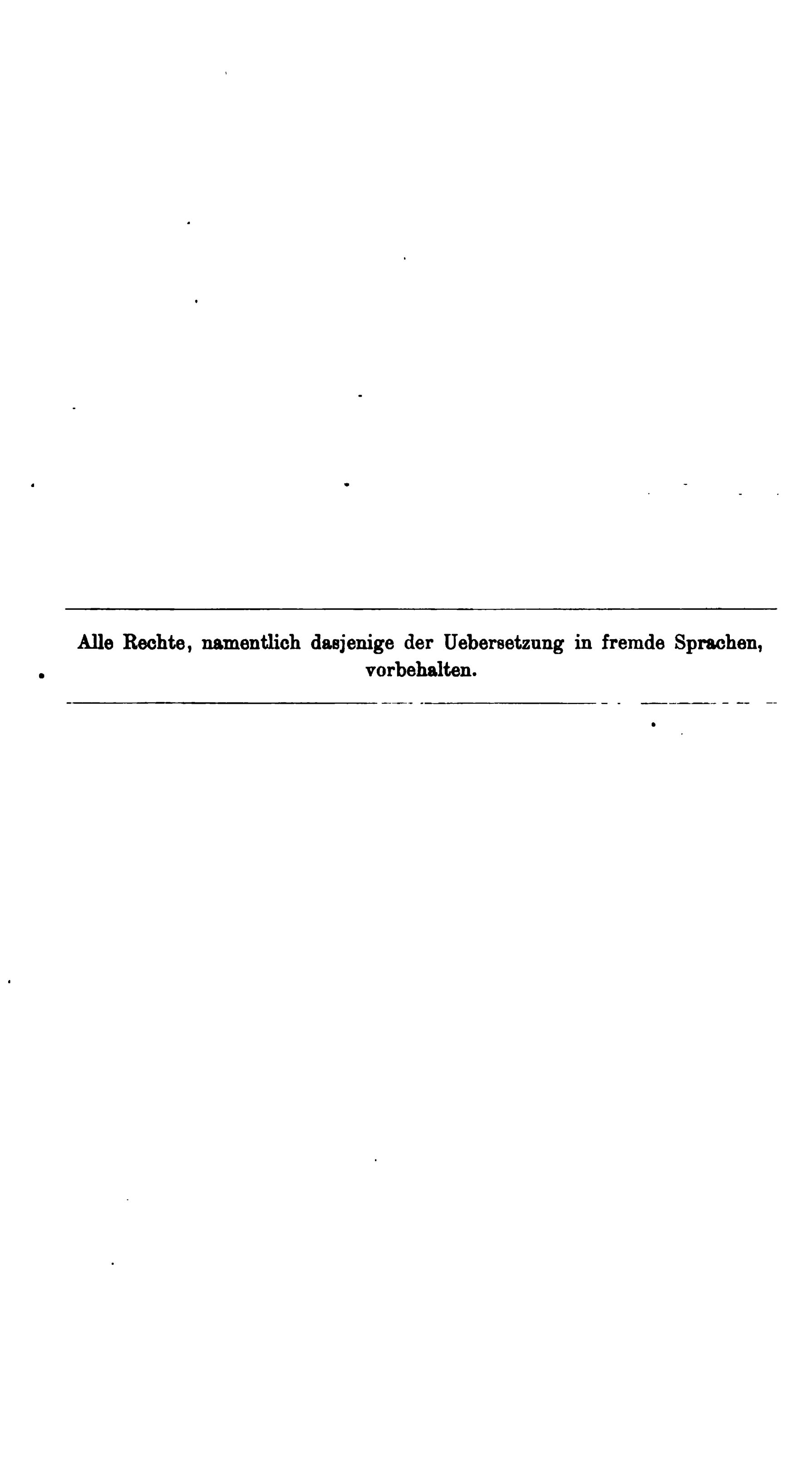
Für 1897

Erster Theil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluss der Analyse anorganischer Körper

---

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901



Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomtheorie und Anordnung der Elemente:

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten:

Lösungen:

Feste Lösungen:

Thermochemie:

Spectralanalyse, Lichtabsorption:

Lichtbrechung und Drehung:

Photochemie:

Elektrochemie:

Leitfähigkeit wässeriger Lösungen:

Leitfähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln:

Elektrochemische Darstellungsweisen:

Chemisches Gleichgewicht:

Reactionsgeschwindigkeit:

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Pumpen und Gebläse:

Gasapparate:

Extraction und Destillation:

Vorrichtung zur Erreichung und Messung thermischer Effecte:

Wägen und Messen:

Filtriren. Rühren. Elektroanalytische Apparate. Gasometer:

Allgemeine analytische Reagentien und Methoden:

Vorlesungsversuche:

Metalloide.

Wasserstoff, Sauerstoff:

Stickstoff:

Luft, Argon, Helium:

Arsen:

Silicium, Titan, Zirkon, Thorium, Zinn, Germanium:

Metalle.

Allgemeines:

Mangan und Chrom:

Wolfram, Uran, Molybdän:

Zink und Cadmium:

Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Osmium:

Seltene Erden:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomtheorie und Anordnung der Elemente.

Ludwig Boltzmann. Ueber die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft [1]. — Der Atomistik wird vielfach eine von dem Verfasser als Phänomenologie auf mathematisch-physikalischer Grundlage bezeichnete Anschauungsweise entgegengesetzt. Diese erstrebt die Darstellung eines möglichst eng begrenzten Thatsachengebietes durch Differentialgleichungen. Wie der Verfasser namentlich an dem Beispiele der Fourierschen Wärmeleitungsgleichung darlegt, ist eine Differentialgleichung nur ein Ausdruck dafür, dafs man sich eine endliche Anzahl kleiner Dinge vorstellt, deren Beziehungen zu einander durch eine dem Thatsachengebiete angepafste Hypothese ausdrückt und dann erst die Zahl der Einzelkörperchen wachsen läfst, bis ihr weiteres Wachsthum nicht mehr von Einflufs ist. Die Phänomenologie, die sich von der Atomistik freimachen will, unterscheidet sich also nur dadurch von dieser, dafs sie für jedes Thatsachengebiet den supponirten kleinen oder unendlich kleinen Einzelwesen die Eigenschaften zuschreibt, die gerade für dieses System passen, ohne den Versuch zu machen, die Einzelwesen des einen Gebietes mit denen des anderen in Einklang zu bringen. Sie kehrt damit auf den Standpunkt von Lemery zurück, der zur Erklärung der ihm bekannten chemischen Thatsachen den Atomen die complicirtesten Eigenschaften beilegte. Durch die Form der Differentialgleichungen wird die zu Grunde liegende Gedankenreihe nur äufserlich verhüllt. Aufgabe der Atomistik ist es, die Fundamente der verschiedenen phänomenologischen Atomistiken einander anzupassen, indem sie die Eigenschaften der für die verschiedenen Thatsachengebiete erforderlichen Atome willkürlich so ergänzt und

[1] Ann. Phys., Neue Folge 60, 231—247.

abändert, dafs sie zur gleichzeitigen Darstellung vieler Gebiete taugen. Besondere Vorzüge besitzt die Atomistik namentlich auf dem Gebiete der turbulenten Erscheinungen. Sie giebt ein vollkommen zutreffendes Bild aller mechanischen Erscheinungen, das auch die Wärmeerscheinungen einschliefst, und eignet sich ausgezeichnet zur Darstellung der krystallographischen Thatsachen, der chemischen Proportionen der Massen bei chemischen Verbindungen, der chemischen Isomerien und der Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und chemischer Constitution. Dabei ist die Atomistik grofser Weiterentwickelung durch Ausbau der Vorstellungen über die Eigenschaften einzelner Atome fähig. *Bdl.*

Paul Volkmann. Ueber nothwendige und nicht nothwendige Verwerthung der Atomistik in der Naturwissenschaft[1]. — Im Anschlusse an die vorstehend skizzirten Betrachtungen von Boltzmann unterscheidet der Verfasser drei Gebiete der Naturwissenschaften nach der Nothwendigkeit der Atomistik für dieselbe. In dem einen Gebiete werden Erscheinungen gleichsam einer gröberen Art behandelt, die sehr gut von der Anschauung aus discutirt werden können, dafs die Körper ein Continuum darstellen, während die atomistische Anschauung für sie ganz unwesentlich ist. Es gehören hierher die Elasticitätstheorie und die Capillaritätstheorie. In einem anderen Gebiete ist zur Durchdringung eine genauere, verfeinerte Auffassung der umgebenden Welt nöthig, als die Annahme, dafs die Materie stetig den Raum erfüllt, wie sie es zu thun scheint. In diesem Gebiete liegt das eigentliche Feld der Atomistik, da für dasselbe die atomistische Auffassung sehr wesentlich, also nothwendig ist. In dem dritten Gebiete, für welches ein Zweifel bestehen kann, ob die atomistische Auffassung wesentlich und berechtigt ist, ist die Atomistik mit gleichem Eifer zu pflegen wie die Phänomenologie. *Bdl.*

Ludwig Boltzmann. Nochmals über die Atomistik[2]. — In Beantwortung der obigen Darlegungen von Volkmann weist der Verfasser nochmals darauf hin, dafs wir bei der Rechnung mit unendlich kleinen Volumelementen doch immer bewufst oder unbewufst von endlichen Körpertheilchen ausgehen. Es wird an dem Beispiele der Wärmeleitungsgleichungen von Fourier gezeigt, wie wir in einer erkenntnifstheoretisch einwandsfreien Weise von der Vorstellung kleiner endlicher Körpertheilchen aus zu richtigen Resultaten gelangen können, während das Operiren mit unendlich kleinen Volumelementen nicht zum Ziele führt, wenn man

[1] Ann. Phys., Neue Folge 61, 196—203. — [2] Daselbst, S. 790—793.

nicht für die Bedeutung der partiellen Differentialgleichung die von einer endlichen Zahl von Elementen ausgehende Erklärung giebt. Man kann bei Benutzung des durch die Differentialgleichungen gegebenen Schemas den Gedanken, der ihnen zu Grunde liegt, vorübergehend vergessen, aber man kann ihn dadurch nicht los werden. *Bdl.*

P. Gruner. Zur Energetik [1]). — Es werden die Probleme der Mechanik vom rein energetischen Standpunkte behandelt. Als Einheit der Energie dient die Energie, die 1 kg reines Wasser von 0° auf 1° erwärmt. *Bdl.*

F. Wald. Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze. II [2]). — Da der Verfasser annimmt, dafs das Verständnifs seiner ersten unter demselben Titel publicirten Abhandlung auf Schwierigkeiten gestofsen ist, so bringt er hier in breiterer Darlegung einige Punkte, die im ersten Theil zu kurz gekommen sind. Dies sind besonders die Unterschiede seiner Auffassung von derjenigen von J. W. Gibbs. So möchte Wald besonders die Gleichgewichtsbedingung $\Sigma\delta\varepsilon \geqq 0$ in $\Sigma\delta\varepsilon = 0$ abgeändert sehen und somit passive Widerstände gegen die Aenderung eines Zustandes ganz eliminiren. Ferner discutirt er eingehend die Gibbs'sche Definition von *wirklichen* und *möglichen* Bestandtheilen eines Systems, wobei er zu der Anschauung kommt, dafs *mögliche* Bestandtheile de facto auch stets wirkliche sind, sich aber nur unserem Nachweise entziehen. Hierbei bringt Wald äufserst lesenswerthe Auseinandersetzungen über die Reinheit chemischer Individuen, die sich leider im Auszuge nicht wiedergeben lassen. *Bs.*

F. Wald. Die chemischen Proportionen I und II [3]). — In demselben Geiste, wie Mach in seiner „Mechanik" und in seiner „Wärmelehre" die erkenntnifstheoretischen Grundlagen dieser Wissenschaften kritisch gesichtet hat, versucht auch der Verfasser die Grundlagen der chemischen Gesetze bis in ihre Wurzeln zu verfolgen und sie auf möglichst wenige allgemeine Grundthatsachen zurückzuführen. Das Gesetz der constanten chemischen Proportionen führt er auf folgende zwei Prämissen zurück. 1. Jedes chemische Individuum hat unabhängig von der Art der Entstehung oder des Vorkommens stets merklich dieselbe analytische Zusammensetzung. 2. Bei chemischen Reactionen steht die Gesammtanzahl der Bestandtheile (etwa Elemente) in keinerlei Beziehung zu der Anzahl der sich umsetzenden einheitlichen Stoffe (chemi-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 636—648. — [2]) Daselbst, 19, 607—624. — [3]) Daselbst 22, 253—267; 23, 78—89.

scher Verbindungen), während bei der Umwandlung willkürlich zusammengesetzter Gemenge eine Beziehung zwischen der Anzahl der Gemenge und der Anzahl der Einzelbestandtheile vorhanden ist. Die erste Prämisse sieht Verfasser als eine definitionsmäfsig gegebene an: im Laufe der Zeiten hat sich als Definition eines chemischen Individuums eben die oben statuirte Unabhängigkeit der Zusammensetzung von Entstehungsweise, Ort und Zeit empirisch ergeben. Bezüglich der zweiten Prämisse zeigt Verfasser, dafs man, um aus a beliebigen gegebenen Mischungen b andere von beliebiger, aber vorgeschriebener Zusammensetzung herzustellen, höchstens $a + b - 1$ verschiedene Einzelcomponenten zur Herstellung der Mischungen verwenden darf. Sind weniger Componenten, dann ist die Aufgabe auf unendlich mannigfache Weise lösbar, sind dagegen mehr, so ist sie nur dann lösbar, wenn die Zusammensetzungen der Mischungen nicht ganz unabhängig von einander sind, sondern in irgend welcher Beziehung zu einander stehen. Bei chemischen Umsetzungen liegt nun experimentell der Fall vor, dafs die Anzahl der Componenten sehr wohl gröfser sein kann als die Anzahl der reagirenden Stoffe (Mischungen), folglich müssen die Zusammensetzungen der reagirenden Stoffe (Mischungen) aus den Elementen (Componenten) irgend einem Gesetz unterworfen sein. Eine nähere Betrachtung ergiebt dann ohne Weiteres das Gesetz der constanten Proportionen. Unter Hinzuziehung der empirischen Prämisse: Die Zahlen für die Zusammensetzung aller möglichen chemischen Individuen derselben Bestandtheile bilden nie eine continuirliche Reihe, leitet Verfasser ferner das Gesetz der multiplen Proportionen ab. *Lt.*

Heinrich Debus. Die Genesis von Dalton's Atomtheorie [1]. — Der Verfasser legt im Gegensatz zu Roscoe und Harden dar, wie Dalton nicht durch das Gesetz der multiplen Proportionen auf die Atomtheorie gekommen ist, sondern dafs er umgekehrt durch seine Speculationen über die Gase bei Gelegenheit meteorologischer Studien auf die Atomtheorie hingelenkt wurde, und durch die Beschäftigung mit dieser geistig dazu vorbereitet das Gesetz der multiplen Proportionen an den Stickoxyden fand. Die Widersprüche, welche sich dabei mit seiner ursprünglichen Theorie über die Gase zeigten, veranlafsten ihn, diese aufzugeben. Avogadro löste die Widersprüche auf, indem er zeigte, dafs sie wegfallen, wenn man die Moleküle der Elementargase als mehratomig annimmt. *v. Lb.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 359—376.

Heinrich Debus, Die Genesis von Dalton's Atomtheorie. Zweite Abhandlung [1]). — Durch ein Studium der Quellen gelangt der Verfasser, zum Theil im Gegensatze zu Roscoe und Harden, zu folgenden Schlüssen: Dalton nahm schon im Jahre 1801 die atomistische Constitution der Materie an, wobei er vermuthlich Newton folgte. Er nahm ferner damals an, dafs das Molekulargewicht der Gase ihrem specifischen Gewichte proportional sei. Diese, später von Avogadro wieder aufgestellte Annahme hat Dalton nachher fallen gelassen. Er nahm ferner an, dafs chemische Verbindungen nur aus wenigen verschiedenen Atomen bestehen. Er bestimmte auf Grund dieser Hypothesen die Atomgewichte, die Molekulargewichte und die Formeln wichtiger Elemente und Verbindungen. *Bdl.*

F. W. Küster. Die Einheit der Atomgewichte [2]). — Seubert hat, nachdem das Verhältnifs H:O jetzt auf ± 0,06 genau zu 15,88 festgestellt erscheint, alle Atomgewichte auf H = 1, O = 15,88 umgerechnet. Der Verfasser erblickt hierin einen principiellen und praktischen Fehler. Das Verhältnifs der Atomgewichte vieler Elemente zum Sauerstoff sei weit genauer bekannt, als das des Wasserstoffs zum Sauerstoff. Indem man die experimentell mit dem des Sauerstoffs verglichenen Atomgewichte auf H = 1 umrechne, führe man einen nicht im Wesen der Sache liegenden neuen Fehler ein und sei dadurch gezwungen, das Atomgewicht vieler Elemente mit geringerer Genauigkeit anzugeben, als der Genauigkeit der analytischen Feststellung entspreche. Das gelte namentlich für das Jod, dessen Atomgewicht, bezogen auf O = 16, zu 126,8640 ± 0,0035 bestimmt sei, während man nur das Atomgewicht 125,91 ± 0,08 angeben dürfe, wenn man die Zahl auf H = 1 beziehen wolle. Hier ist also die erste, dort die dritte Decimale unsicher. *Bdl.*

Bohuslav Brauner. Die Basis der Atomgewichte [3]). — Gegen die Beziehung der Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit führt der Verfasser zahlreiche Gründe an. Das Atomgewichtsverhältnifs H:O sei auch durch Morley nicht bis auf die dritte Decimale genau bestimmt worden. Nur für wenige Elemente, Al, Zn, Au, sei das Atomgewichtsverhältnifs zum Wasserstoff direct bestimmt, und auch bei diesen müfste die Zahl geändert werden, wenn die Dichte des Wasserstoffs sich bestimmt als falsch herausstellen solle. Für technische Analysen seien die ganzen Zahlen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 325—352. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 251—255. — [3]) Daselbst 14, 256—262.

bequemer, die man vielfach erhält, wenn man auf O = 16 alle Atomgewichte bezieht. Zur Veranschaulichung der Volumgesetze der Gase bediene man sich besser der abgerundeten ganzen Zahlen, da ja doch die Dichten der Gase ihren Molekulargewichten nicht genau proportional seien. Auch zur Demonstration des periodischen Gesetzes dienen die runden Zahlen besser als die genauen Zahlen. Dafs die Prout'sche Hypothese falsch sei, komme auch dann klar genug zum Vorschein, wenn man alle Atomgewichte auf O = 16 beziehe. *Bdl.*

A. Leduc. Ueber die Atomgewichte des Stickstoffs, Chlors und Silbers [1]). — In früheren Arbeiten hat der Verfasser für das Atomgewicht des Kohlenstoffs, bezogen auf Sauerstoff = 16, die Zahl 12,004 festgestellt, welche nach den Versuchen von van der Plaats über die Synthese des Kohlendioxyds bis auf $^1/_{10000}$ genau ist. Der Verfasser hat die Dichten des Stickstoffs und des Kohlenoxyds, bezogen auf Luft = 1, ermittelt und dafür die Zahlen 0,9671 und 0,9670 erhalten. Das Molekularvolumen des Stickstoffs ist um mindestens 0,0001 höher als das des Kohlenoxyds. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Atomgewicht des Stickstoffs 14,005 ist. Stas hat das Atomgewicht des Stickstoffs aus den Beziehungen Ag:Cl, AgCl:O_3 (Analyse des Chlorats) und NH_4Cl :AgCl festgestellt und dafür die Zahl 14,044, bezogen auf Cl = 35,457 und Ag = 107,429, erhalten. Die grofsen Abweichungen von der vom Verfasser berechneten Zahl erklären sich aus dem Sauerstoffgehalt des von Stas benutzten Silbers, der nach Dumas 7 bis 30 Hunderttausendstel betragen kann. Indem der Verfasser annimmt, dafs der Sauerstoffgehalt des verwendeten Silbers dessen Gewicht um das 12×10^{-5}fache seines Werthes erhöht hat, erhält er aus den Zahlen von Stas die Werthe 35,470 für Chlor und 107,916 für Silber, woraus sich für Stickstoff der Werth 14,002 ergiebt, wenn man bei Berechnung des experimentellen Verhältnisses NH_4Cl:AgCl = 53,502:143,386, für H_4 den vom Verfasser bestimmten Werth 4,030 einsetzt. Aus den vom Verfasser berechneten Atomgewichten ergiebt sich für das Verhältnifs Ag:NO_3 der Werth 1,7404, während Stas bei Untersuchung des Silbernitrats in zwei Fällen die Zahlen 1,7394 und 1,7400 erhalten hat. *Bdl.*

Willet Lepley Hardin. Bestimmung der Atomgewichte von Silber, Quecksilber und Cadmium auf elektrolytischem Wege [2]). —

[1]) Compt. rend. 125, 299—301. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 990—1026; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 21—22.

Diese Methode, die bisher nur zur Atomgewichtsbestimmung von Cadmium angewandt worden ist, empfiehlt sich durch ihre grofse Einfachheit. 1. *Bestimmung des Atomgewichtes des Silbers.* Ueberschüssiges reinstes Silber wurde mit reinster Salpetersäure gelöst, die Lösung abgegossen, zur Krystallisation eingeengt, das Salz aus Wasser umkrystallisirt, getrocknet, im Platintiegel geschmolzen. Zur Elektrolyse wurden 0,3 bis 1 g $AgNO_3$ in der Platinschale in Wasser gelöst, so lange mit 7,5 proc. Cyankaliumlösung versetzt, bis das Cyansilber wieder gelöst war und bei allmählich ansteigender Stromstärke elektrolysirt. Für Silber ergab sich dann aus der Gesammtmenge $AgNO_3$ und dem abgeschiedenen Ag der Werth 107,926. Bei Anwendung von öfters umkrystallisirtem Silberacetat resultirte der Werth 107,918, bei Silberbenzoat der Werth 107,936. Aus den Versuchen ergiebt sich als Endresultat für das Atomgewicht des Silbers der Werth 107,9275. 2. *Bestimmung des Atomgewichtes des Quecksilbers.* HgO wurde in cyankalischer Lösung in der Platinschale elektrolysirt. Hierbei ergab sich 200,03 als Mittelwerth von sechs Versuchen. Bei $HgCl_2$ ergab sich 199,996, bei $HgBr_2$ 199,885, bei $Hg(CN)_2$ 200,070, bei Ag und Hg-Doppelcyaniden 199,971. Es wurde also aus den Gesammtversuchen der Werth 199,985 für das Atomgewicht des Quecksilbers erhalten. 3. *Bestimmung des Atomgewichtes des Cadmiums.* Verwendet wurden die aus reinstem Cadmium dargestellten Salze, das $CdCl_2$ und $CdBr_2$. Es ergab sich für Cadmium als wahrscheinlichster Werth 112,0465. *Tr.*

F. W. Clarke. Vierter jährlicher Bericht des Comités über Atomgewichte; Resultate, die 1896 veröffentlicht sind [1]). — Folgende Neubestimmungen von Atomgewichten liegen vor. *Sauerstoff* ist von Thomsen densimetrisch zu 15,8690 bestimmt worden, *Silber* durch Hardin elektrolytisch zu 107,928 (diese und alle folgenden Werthe bezogen auf $O = 16$), *Arsen* durch Hibbs zu 74,9158, indem er Natriumpyroarseniat durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome in Chlornatrium überführte. Durch Analyse des Chlorids bestimmten Richards und Parker das Atomgewicht des *Magnesiums* zu 24,363. *Cadmium* und *Quecksilber* wurden elektrolytisch durch Hardin zu 112,027 und 199,989 bestimmt. Durch Titration des Broms im Tetrabromid bestimmte Chikashigé das Atomgewicht des *Tellurs* zu 127,587. Das Atomgewicht des *Wolframs* bestimmte Schneider durch Reduction des Trioxyds zu 184,007 und Schinn durch Oxydation des Metalls zu Trioxyd

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 359—369.

zu 184,910. Der Verfasser hält zur Zeit die folgenden Atomgewichte für die genauesten:

	H = 1	O = 16		H = 1	O = 16
Al	26,91	27,11	Mo	95,26	95,99
Sb	119,52	120,43	Nd	139,70	140,80
A	?	?	Ni	58,24	58,69
As	74,44	75,01	N	13,93	14,04
Ba	136,39	137,43	Os	189,55	190,99
Bi	206,54	208,11	O	15,88	16,00
Bo	10,86	10,95	Pd	105,56	106,36
Br	79,34	79,95	P	30,79	31,02
Cd	111,10	111,95	Pt	193,41	194,89
Ca	39,76	40,07	K	38,82	39,11
C	11,92	12,01	Pr	142,50	143,60
Ce	139,10	140,20	Rh	102,23	103,01
Cs	131,89	132,89	Rb	84,78	85,43
Cl	35,18	35,45	Ru	100,91	101,68
Cr	51,74	52,14	Sa	149,13	150,26
Co	58,49	58,93	Sc	43,78	44,12
Nb	93,02	93,73	Se	78,42	79,02
Cu	63,12	63,60	Si	28,18	28,40
E	165,06	166,32	Ag	107,11	107,92
F	18,91	19,06	Na	22,88	23,05
Gd	155,57	156,76	Sr	86,95	87,61
Ga	69,38	69,91	S	31,83	32,07
Ge	71,93	72,48	Ta	181,45	182,84
Be	9,01	9,08	Te	126,52	127,49
Au	195,74	197,23	Tb	158,80	160,00
He	?	?	Tl	202,61	204,15
H	1,000	1,008	Th	230,87	232,63
In	112,99	113,85	Tm	169,40	170,70
J	125,89	126,85	Sn	118,15	119,05
Ir	191,66	193,12	Ti	47,79	48,15
Fe	55,60	56,02	W	183,43	184,83
La	137,59	138,64	U	237,77	239,59
Pb	205,36	206,92	V	50,99	51,38
Li	6,97	7,03	Yb	171,88	173,19
Mg	24,10	24,28	Y	88,35	89,02
Mn	54,57	54,99	Zn	64,91	65,41
Hg	198,49	200,00	Zr	89,72	90,40

Bdl.

J. R. Rydberg. Studien über die Atomgewichtszahlen[1]. — Eine Gruppirung, die die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten zum klaren Ausdruck bringt, läfst sich besser als auf die eigentlichen Atomgewichte auf gewisse ihnen naheliegende ganze Zahlen gründen. Der Mittelwerth der Differenzen auf einander folgender Atomgewichte ist annähernd constant 2 bis 2,81. Die Atomgewichte sind zwar keine ganzen Vielfache des Atomgewichtes des Wasserstoffs, die kleineren Atomgewichte nähern sich aber ganzen Zahlen in einem Grade, der bei unregelmäfsiger Vertheilung nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung keineswegs zu erwarten wäre. Die gröfseren Atomgewichte aber, vom Eisen aufwärts, zeigen keine besondere Annäherung an ganze Zahlen. Die kleineren Atomgewichte P bestehen aus zwei Gliedern, einer ganzen Zahl N und einer im Verhältnifs zur Einheit kleinen Zahl D, so dafs $P = N + D$ ist. Die durch Abkürzung auf ganze Einheiten erhaltenen N-Werthe der kleineren Atomgewichte besitzen im Allgemeinen bei den Grundstoffen ungerader Valenz die Form $4n - 1$, bei den Grundstoffen gerader Valenz die Form $4n$, wo n eine beliebige ganze Zahl ist. Eine erhebliche Ausnahme hiervon bilden Stickstoff mit $N = 14$ statt $4 \times 4 - 1 = 15$, sowie Beryllium mit $N = 9$ statt $4 \times 2 = 8$. Aufserdem treten Lücken auf, indem nicht jeder der auf einander folgenden ganzen Zahlen n ein bekanntes Element entspricht. So fehlt ein Element von gerader Valenz zwischen $O = 4 \times 4$ und $Mg = 4 \times 6$, und zwischen $Ca = 4 \times 10$ und $Ti = 4 \times 12$, sowie ein Element von ungerader Valenz zwischen $Sc = 4 \times 11 - 1 = 43$ (statt 44) und $V = 4 \times 13 - 1 = 51$. Die Eigenschaften der Grundstoffe sind periodische Functionen der n-Werthe. Die Länge der grofsen Perioden in n-Werthen ist 11 und demgemäfs in N-Werthen 44. Es werden zwei tabellarische Zusammenstellungen aller Elemente gegeben; die eine enthält die ungeradwerthigen, die andere die geradwerthigen Elemente. Die Reihenfolge ist unter der Annahme gewählt, dafs jeder ganzen Zahl n zwischen 1 und 55 ein ungeradwerthiges Element mit dem angenäherten Atomgewichte $N = 4n - 1$ und ein geradwerthiges Element mit dem Werthe $N = 4n$ entspricht. Diese Annahme bedingt bei den Elementen von höherem Atomgewichte ziemlich beträchtliche Werthe von D, d. h. der Abweichungen der ganzen Zahlen N von den wirklichen Atomgewichten, sowie zahlreiche Lücken. Dafs aber die Grup-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 14, 66—102.

pirung nach den ganzen Zahlen $N = 4n$ oder $= 4n - 1$ nicht willkürlich ist, folgt daraus, dafs die D-Werthe selbst eine ausgesprochene periodische Function der Atomgewichte oder der *Ordnungszahlen* n der Grundstoffe sind. Sie besitzen bei den Grundstoffen gerader sowie ungerader Valenz in jeder der gröfseren Perioden zwei Maxima, das zweite gröfser als das erste, und zwei Minima. Die Maxima und Minima sind in jeder Periode nahe gleichmäfsig vertheilt. Es müssen demnach bei Untersuchungen über das periodische System die Ordnungszahlen der Elemente anstatt der Atomgewichte als unabhängige Veränderliche benutzt werden. Der Wasserstoff nimmt eine Ausnahmestellung ein. Sein Atomgewicht hat die Form $4n + 1$, nicht $4n - 1$, wie sie den übrigen ungeradwerthigen Elementen zukommt. Eine analoge Ausnahme bildet der Wasserstoff auch in spectroskopischer Beziehung, insofern sein einfaches Linienspectrum aus nur einer Serie von Linien besteht, während allen übrigen untersuchten Spectren mindestens drei Serien zukommen, welche wahrscheinlich immer mindestens dreifach sind. Die Abnormität bei der üblichen Anordnung des periodischen Systems, dafs das Tellur nach dem Jod kommt, fällt weg, wenn man die Elemente nach den Werthen von N ordnet. Aus der Periodicität der D-Werthe ergiebt sich für das Atomgewicht des Tellurs die Zusammensetzung $127,7 = 120 + 7,7$. Der Werth 7,7 für D steht im Einklange mit dem Gange der D-Werthe in der dritten grofsen Periode. Dagegen ist das Atomgewicht des Jods $126,86 = 123 + 3,86$. Zahlreiche neuere Atomgewichtsbestimmungen ergeben eine bessere Uebereinstimmung mit dem vom Verfasser schon vor einiger Zeit aufgestellten Schema als die älteren Werthe. — Die von Lorenz hervorgehobene Thatsache, dafs vielfach Elemente, deren Atomgewichte um weniger als 1,4 von einander verschieden sind, sehr ähnlich, Zwillingselemente, sind, findet darin ihre Deutung, dafs in der Nähe der Maxima und Minima der Functionen die erste Derivirte der Function die numerisch kleinsten Werthe besitzt, dafs also die Eigenschaften hier am wenigsten wechseln. Da die Maxima und Minima *aller* Functionen auf dieselben Elemente fallen, ist es nicht wunderbar, dafs die ihnen benachbarten Elemente besondere Aehnlichkeit besitzen. In der Aufstellung der Zwillingselemente von Lorenz sind Willkürlichkeiten nicht vermieden. *Bdl.*

Richard Lorenz. Bemerkungen zu der Abhandlung von J. R. Rydberg: „Studien über Atomgewichtszahlen“ [1]. — Der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 103—105.

Verfasser vertheidigt die von ihm vorgenommene Zusammenfassung gewisser Paare von Elementen mit nahestehenden Atomgewichten zu Zwillingselementen, d. h. zu Elementen von besonderer Aehnlichkeit, gegen den von Rydberg gemachten Einwand der Willkürlichkeit in einzelnen Fällen. *Bdl.*

E. Loew. Versuch einer graphischen Darstellung für das periodische System der Elemente [1]). — Man kann die Atomgewichte der einzelnen Elemente um einen Punkt in der Ebene so auftragen, dafs ihr Ort durch die Entfernung von dem Punkte, dem radius vector r, und einem Winkel φ bestimmt ist, den der radius vector mit einer gegebenen Richtung einschliefst. Ist A das Atomgewicht, so ergiebt sich r aus der Annahme, dafs $A = r\varphi$ und $r = \varphi$, somit $= \sqrt{A}$ ist. Es liegen dann die die einzelnen Elemente bezeichnenden Punkte auf einer Archimedischen Spirale. Hierbei zeigt sich nun, dafs die zu einer natürlichen Gruppe des periodischen Systems gehörenden Elemente vielfach auf demselben Leitstrahle liegen, resp. dafs ihre Leitstrahlen mit einander nur kleine Winkel einschliefsen. Dies gilt für Natrium und Kupfer, für Magnesium und Zink. Der Verfasser berechnet die Längen der Leitstrahlen der einzelnen Elemente unter der Annahme, dafs für alle Elemente derselben natürlichen Gruppe ganz streng die Regel gelte, dafs sie auf demselben Leitstrahle liegen, dafs sich ihre Winkel φ also um ganze Vielfache von π unterscheiden. Bei dieser Berechnung ergeben sich Werthe von r, die sich von den aus $\sqrt{A}$ gefundenen nicht sehr stark unterscheiden, wiewohl die Abweichungen die möglichen Fehler der Atomgewichte bei Weitem übersteigen. Da je 16 Elemente zu einer Periode des natürlichen Systems gehören, so war es wahrscheinlich, dafs der Polarwinkel φ jedes Elementes sich von dem Polarwinkel des Elementes mit nächst höherem Atomgewichte um $\frac{\pi}{16}$ unterscheiden würde. Auch hier glaubt der Verfasser eine Bestätigung seiner Annahmen in den Zahlen in erster Annäherung erblicken zu dürfen. *Bdl.*

D. A. Goldhammer. Bemerkungen über die analytische Darstellung des periodischen Systems der Elemente [2]). — Flavitsky [3]) und Thomsen [4]), welche versucht hatten, einen analytischen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Atom-

[1]) Zeitschr. pkysik. Chem. 23, 1—12. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 39—45. — [3]) Verhandl. d. Naturf. Ges. Univ. Kasan (1887). — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 283.

gewicht der Elemente und ihrem chemischen Verhalten zu finden, kamen zur Formel

$$C = a \,.\, ctg \,.\, \pi \frac{p + b}{c},$$

wo C das chemische Verhalten, p das Atomgewicht bedeutet, a, b und c Constanten sind. Der Verfasser zeigt nun, dafs, wenn man auf dem Boden der Lothar Meyer'schen Betrachtungen bleibt, dieser Ausdruck nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit ist, und zweckmäfsig durch eine complicirtere Formel (deren mehrere er anführt) ersetzt wird. Ferner discutirt er die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem chemischen Verhalten (e), Atomgewicht (p) und Valenz (a) der Elemente und kommt zum Resultat, dafs wahrscheinlich die gegenseitigen Beziehungen dieser drei Gröfsen durch zwei Gleichungen

$$e = f(a, p)$$
$$e = \varphi(a, p)$$

wiedergegeben werden, die von einander unabhängig sind. *Br.*

Lecoq de Boisbaudran. Classification der chemischen Elemente [1]). — In seinen früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand hat der Verfasser als unterstes Glied jeder Reihe seines Systems den Wasserstoff aufgestellt. Die regelmäfsige Abnahme der Atomgewichte in jeder Reihe der Elemente von gleichem Charakter erfordert nun, dafs unter dem Lithium der Wasserstoff zu stehen kommt, und unter dem Beryllium ein noch unbekanntes Element. Unter Bor, Kohlenstoff, Stickstoff etc. müfsten wegen der Regelmäfsigkeit in der Abnahme der Atomgewichte jeder Reihe Elemente mit negativem Atomgewichte stehen. Diese werden ersetzt durch die Elemente mit sehr hohem Atomgewichte, Thallium, Blei und Wismuth. — Als „Bascule" bezeichnet der Verfasser die Differenz zwischen dem Atomgewichte eines Elementes und dem mittleren Atomgewichte des gerade-ungeraden Paares (couple pair-impair), zu dem das Element gehört. Solche gerade-ungerade Paare sind z. B. Ba Cs, Ca K, Mg Na etc. Die Bascules jeder Reihe von gerade-ungerade Paaren nehmen mit abnehmendem Atomgewichte ab, gehen durch ein Minimum und nehmen wieder zu, wie in folgenden Beispielen:

Ba Cs	Sr Rb	Ca K	Mg Na	Be Li
2,00	1,05	0,45	0,85	1,05
Te Sb	Se As	S P	O N	X Bi
3,55	2,00	0,55	1,00	2,95.

[1]) Compt. rend. **124**, 127—130.

Die Minima liegen an den „Knotenpunkten“ jeder Reihe, also bei den Paaren Ca K, Si Al, S P. Dafs Tellur ein gröfseres Atomgewicht besitzt als Jod, ist bei der gewöhnlichen Anordnung des periodischen Systems eine Abnormität; führt man aber die mittleren Atomgewichte eines gerade-ungeraden Paares statt der Atomgewichte der einzelnen Elemente in das System ein, so verschwindet diese Abnormität. Indessen zeigen sich an anderen Stellen des Systems bei dieser Anordnung Unregelmäfsigkeiten. *Bdl.*

M. Iljinski. Einige Verallgemeinerungen der Atomtheorie [1]). — Nach Ansicht des Verfassers stellen die Atome Complexe aus verschiedenartigen Partikeln höherer Ordnung dar. Die Gruppirung dieser Partikeln und ihr Charakter bestimmt die Art und Weise, wie sich ihre einzelnen Valenzen (sog. Affinivalente) zu Componenten — den Valenzen des Atoms — zusammensetzen. So stellt sich Verfasser das Stickstoffatom vor als folgenden Complex $\overset{m}{p\diagup\;\diagdown p}$, bestehend aus 2 *p*- und 1 *m*-„Atomradical“; *p* besteht weiter aus 3 *n*- und *m* aus 2 *n*-„Urbestandtheilen“. Die Affinitätswerthe solcher Atomradicale sind nicht constant, wie z. B. für das Natrium im Natriumalkoholat einer- und Natriumphenolat andererseits und werden es erst im Augenblicke des Zerfalls der Molecüle, z. B. bei der Dissociation in wässeriger Lösung. Verfasser hält es für geboten, die Begriffe der Zahl der Affinivalente und die Richtung der Componenten dieser Kräfte scharf aus einander zu halten. *Br.*

Friedrich Roesch. Rückführung der Valenz auf die Wirkung anziehender und abstofsender Kräfte und einer Reibung im Aether [2]). — Verfasser zeigt, dafs zwei sich anziehende Atome nur dann, ohne sich zu berühren, zur Ruhe kommen können, wenn zwischen ihnen noch abstofsende Kräfte wirken; es wird nun angenommen, dafs diese Kräfte aufser von der Entfernung, deren dritter Potenz sie umgekehrt proportional sind, noch von einer Constante abhängen, die mit der Temperatur, der Lichtbewegung und der elektrischen Bewegung im Aether veränderlich ist; zu diesen anziehenden und abstofsenden Kräften tritt dann noch schliefslich die Reibung im Aether, die zwar für Atome desselben Elements constant ist, sich aber mit der Temperatur u. s. w. ändert. Auf Grund dieser Hypothesen berechnet nun der Ver-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 346—350; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 691. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 24—32.

fasser die Gleichgewichtslage verschiedener Atome, und sucht eine physikalische Deutung der Valenz zu geben. *Br.*

William Longshaw. Constitution of the molecule [1]). — Der Verfasser will die räumliche Vorstellung der Formeln der organischen Chemie in den Lehrbüchern in der Schreibweise zum Ausdruck gebracht wissen. Aufserdem soll noch dauernder Bewegungszustand (!) der Atome angedeutet werden. *v. Lb.*

A. Sabanejeff. Ueber Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen [2]). — Verfasser zeigt, dafs das thioschwefelsaure Hydroxylamin mit dem pyroschwefligsauren Ammon structurisomer ist, dafs allerdings das erstere nur in wässeriger Lösung beständig ist. Isomer mit einander sind ferner das saure Ammoniumphosphit, $HH_3.H_3PO_3$, welches von Dufet eingehender untersucht ist, und das *hypophosphorige Hydroxylamin*, $NH_3O.H_3PO_2$, welches Verfasser aus Baryumhypophosphit und schwefelsaurem Hydroxylamin in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt hat und das beim langsamen Verdampfen seiner Lösung (ohne Temperatursteigerung) in Form von nadelförmigen Krystallen von sehr hygroskopischer Beschaffenheit erhalten wird. Das Salz löst sich leicht in Wasser, verwittert leicht bei 60 bis 70°, schmilzt bei ca. 92° zu einer undurchsichtigen Masse und explodirt zuweilen. In trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist es längere Zeit haltbar. Hierdurch ist der unzweifelhafte Beweis geliefert, dafs thatsächlich Structurisomere unter den anorganischen Verbindungen existiren. *Tr.*

Wilhelm Vaubel. Ueber die Grundlagen einer allgemeinen Stereochemie [3]). — Der Verfasser hält vor Allem daran fest, dafs die Materie wirklich existirt; ferner macht er die Annahme, dafs die Materie in allen Elementen dieselbe ist und auch dieselbe Dichtigkeit besitzt; daraus folgt dann, dafs die Verschiedenheit der einzelnen Elemente nur in ihrer Form begründet ist und dafs die Werthigkeit der Elementaratome durch ihre Form bestimmt wird. Als weitere Folgerung ergiebt sich, dafs die Volumina der Elementaratome im Verhältnifs der Atomgewichte zu einander stehen müssen. Die van't Hoff-Le Bel'sche Hypothese über den Kohlenstoff erweitert der Verfasser in dem Sinne, dafs er sich das Kohlenstoffatom selbst als Tetraëder denkt; der Umstand nun, dafs der Inhalt eines regulären Tetraëders mit der Seite 1 gleich ist 0,1198, also nahezu der hundertste Theil der

---

[1]) Chem. News 74, 199. — [2]) Ber. 30, 285—287. — [3]) Chemikerzeit. 21, 95—97.

als Atomgewicht des Kohlenstoffs angenommenen Zahl, giebt dem Verfasser die Veranlassung, das Kohlenstoffatom als Grundlage sowohl der Atomgewichte, als auch der Atomvolumina anzunehmen. Ausgehend von der Tetraëderform des Kohlenstoffatoms versucht er nun die Formen der anderen Elementaratome zu ermitteln; so z. B. schliefst er, dafs diejenigen Elemente, die eine doppelte Bindung mit dem Kohlenstoffatom einzugehen vermögen, eine Tetraëderkante, diejenigen, die eine dreifache Bindung eingehen, eine Tetraëderfläche besitzen. Die zwischen den Elementaratomen wirkende Kraft mufs nach dem Verfasser im Verhältnifs der Atomgewichte stehen. Diese Annahme und somit die ganze Theorie wird durch Betrachtung der Bildungswärmen der beiden Oxyde des Kupfers und Quecksilbers bestätigt: zwischen der Bildungswärme des Kupferoxyds und der des Kupferoxyduls besteht die Differenz 36 cal.; bei den entsprechenden Quecksilberverbindungen beträgt diese Differenz 114 cal.; beide Zahlen verhalten sich zu einander in der That wie die Atomgewichte 63 zu 200. Ein weiterer Ausbau der Theerie unter Berücksichtigung auch anderer Eigenschaften der Elemente soll einem zusammenfassenden Werke vorbehalten bleiben. *Br.*

Clemens Winkler. Ueber die Entdeckung neuer Elemente im Verlaufe der letzten 25 Jahre und damit zusammenhängende Fragen [1]). — Der Verfasser zeigt in der Einleitung, dafs die Zusammensetzung der Erdkruste und ihres Kerns schon des specifischen Gewichtes der Durchschnittsmasse der Erde wegen eine höchst verschiedene sein müsse. Ferner läfst aber die procentuale Betheiligung der einzelnen Elemente beziehentlich ihrer Verbindungen an der Zusammensetzung der Erdkruste erkennen, dafs wir Elemente, wie Chlor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, entschieden zu den seltenen rechnen mufsten, wenn nicht die von selbst verlaufenden chemischen und physikalischen Trennungsprocesse uns diese Elemente in grofsen Mengen abgesondert hätten. Der Umstand, dafs in verhältnifsmäfsig schon geringer Tiefe keine seltenen Elemente mehr vorkommen, weist darauf hin, dafs man ihren kosmischen Ursprung oder ihre Neubildung an der Erdoberfläche nicht geradezu als Unmöglichkeit bezeichnen kann. Es wird dann die Entdeckungsgeschichte einiger Elemente besprochen, welche als experimentelle Prüfsteine für das Mendelejeff'sche periodische System gelten konnten. Solche sind das Skandium, Gallium und Germanium. Von den seltenen Erden

---

1) Ber. 30, 6—21.

sieht der Verfasser Yttrium, Cer, Lanthan, Nedoym und Praseodym als charakterisirt an, während von Holmium, Thulium, Erbium, Dysprosium, Gadolinium, Terbium, Samarium, Decipium und Ytterbium nur der Nachweis ihres Vorhandenseins geliefert ist. Als nicht existirend werden Lucium, Metacerium, Russium, Jargonium, Austrium, Norwegium, Actinium, Masrium, Idumium und das Element K. J. Bayer's und das Kosmium und Neokosmium Kosmann's bezeichnet. Im grofsen Gegensatz zu den vorher erwähnten seltenen Elementen stehen die von Ramsay entdeckten Elemente Argon und Helium, welche sich nicht ungezwungen in das periodische System einreihen lassen. Die grofse Anhäufung gerade des Heliums auf der Sonne und anderen grofsen Himmelskörpern wird durch das geringe specifische Gewicht desselben erklärt. Nämlich da die Massenanziehung der Erde im Vergleich mit der Anziehung, welche diese auszuüben vermögen, zu gering ist, um gröfsere Mengen Helium anzuziehen, findet sich dasselbe im Weltenraum und auf den gröfseren Weltkörpern reichlicher als auf der Erde. Die Elemente Helium und Argon bergen noch zwei unbekannte. Das von Brauner im Tellur vermuthete Austriacum existirt offenbar nicht, ebenso nicht das dem Kobalt und Nickel angeblich beigemengte Germium, wie des Verfassers eigene Arbeiten beweisen. *v. Lb.*

K. D. Chruschtschoff. Neue Elemente[1]). — Die von Prosper Barrière zur Isolirung des Luciums benutzten Methoden sind den vom Verfasser zur Isolirung des Russiums angewandten sehr ähnlich. Bei der Wiederaufnahme der diesbezüglichen Arbeiten isolirte der Verfasser aus einer gröfseren Menge Monazitsand 35 g eines Körpers mit den Eigenschaften des Russiums; sein Aequivalentgewicht wurde übereinstimmend mit früheren Bestimmungen zu 70,5 festgesetzt. Aus dem durch Kupferoxyd von den kleinsten Spuren Thor befreiten Cer stellte der Verfasser einige Fractionen dar mit den Atomgewichten 138, 140, 142, 146, 156,5, die sich von einander ein wenig — hauptsächlich in der Nüance der Gelbfärbung — unterscheiden. Im Didym glaubt der Verfasser noch einen dritten Bestandtheil (neben den von Auer entdeckten Neo- und Praseodidym) — das Glaukodymium — entdeckt zu haben: die Salze dieses Elements sind bläulich gefärbt, und sein Spectrum entspricht einem Theil des Absorptionsspectrums von Neodidym. *Br.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 206—208; Ref.: Chem. Centr. **60**, II, 329.

G. G. Boucher. A possible new element or possible new elements in cast-iron and blast-furnace boiler-dust [1]). — Verfasser glaubt im Gufseisen neben anderen Elementen, wie C, Si, S, P, Mn, Cu, As, Sb, Cr, Wo, Ti, Ni, Co, Al, K, Na, Mg, Ca, Li und Vd, noch ein anderes Element gefunden zu haben. Die spectralanalytischen Versuche von W. Crookes werden in Aussicht gestellt. Um dieses „neue Element" zu gewinnen, welches im Durchschnitt in der Menge von 0,0048 Proc. im Gufseisen enthalten ist, löst Verfasser zunächst das zu untersuchende Eisen in verdünnter H_2SO_4, fällt in der Lösung mit H_2S, entfernt durch Behandeln des Niederschlages mit $KClO_3$ und HCl und Abfiltriren Graphit und Kieselsäure und im Filtrat das As durch $MgCl_2$, NH_3 und NH_4Cl. In der abfiltrirten Lösung wird Cu durch H_2S entfernt, dann die vom Cu befreite Lösung mit HCl so lange gekocht, bis alles Sb_2S_3 gelöst ist. Das unbekannte Metall bleibt dann als braunes, in HCl und H_2SO_4 unlösliches, in HNO_3 und aqua regia lösliches Sulfid zurück. Das Sulfid wird durch Glühen in das gelbe flüchtige Oxyd und dieses durch Schmelzen mit KCN oder im Wasserstoffstrome in das schwarze, pulverförmige Metall verwandelt. Verfasser giebt dann noch einige Reactionen der Chloridlösungen dieses „neuen Elementes" an, von denen die charakteristischste ist, dafs diese Lösungen, mit H_2SO_4 bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, blaue Färbungen zeigen, welche aber beim Zusatz von Wasser wieder verschwinden. *Fg.*

G. Ruddock. The alleged new element in iron [2]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Boucher berichtet Verfasser, dafs er bei Untersuchung einer kleinen vom Continent stammenden Stahlprobe neben den üblichen Bestandtheilen bemerkbare Mengen von Arsen, Kupfer, Nickel und Kobalt fand. In der Arsengruppe gelang es ihm, ein dunkelbraunes Sulfid zu trennen, das alle die Eigenschaften, wie sie Boucher beschreibt, besafs. Besonders merkwürdig ist die schöne blaue Farbe, wenn man mit Schwefelsäure oder Salzsäure abdunstet. Nach wiederholter Fällung und Reinigung des fraglichen Sulfids, um Arsen und Antimon zu beseitigen, hinterblieb immerhin noch 0,017 g, eine Menge, zu grofs, um sie zu vernachlässigen. Die Versuche wurden ähnlich ausgeführt, wie von Boucher, nur mit dem Unterschiede, dafs Verfasser Königswasser anstatt Schwefelsäure zum Lösen des Stahls verwendete. Auf den ersten Blick scheint die Substanz

[1]) Chem. News 75, 99—100. — [2]) Daselbst 76, 118—119.

dem Molybdän zu gleichen, unterscheidet sich aber von diesem durch verschiedene Reactionen. *Tr.*

H. Jones. Supposed new element with iron[1]). — Verfasser nimmt Bezug auf die Arbeit von G. Boucher (siehe S. 17) und zeigt, dafs alle Reactionen von diesem unbekannten Metall identisch sind mit denen des Molybdäns, ausgenommen derjenigen mit Na_2SO_3. Da die von Boucher angeführte blaue Färbung, die beim Abdampfen mit Schwefelsäure entsteht, für eine besondere Reaction gehalten wird, während sie auch dem Molybdän zukommt, so glaubt Verfasser, dafs wohl mit ziemlicher Sicherheit in dem neuen Metall Molybdän vorliegt. *Tr.*

W. Noël Hartley und Hugh. Ramage. Die weite Verbreitung einiger seltener Elemente und die Art des Vorkommens in gemeinen Erzen und Mineralien[2]). — Verfasser haben eine grofse Reihe von Mineralien (ca. 170) auf seltenere Bestandtheile geprüft, indem sie Mengen von einem halben Gramm, fein gepulvert, in der Knallgasflamme erhitzten und das Spectrum beobachteten. Untersucht wurden Brauneisenstein, Raseneisenstein, Rotheisenstein, Magneteisenstein, Siderite, Thonerde-Mineralien und Erze, verschiedene Manganmineralien, Zinkblenden, Nickel- und Kobalterze, Zinnerze, Bleiglanz und Pyrite. In den Eisenerzen ist sehr häufig Silber, Kupfer, Rubidium enthalten, Blei kommt weniger häufig vor, von 91 Eisenerzen wurde Gallium in 35 gefunden. In den Sideriten ist auffallend die Abwesenheit von Gallium und das Vorkommen von Indium. Bei den Aluminiummineralien ist Gallium mit Aluminium und Chrom stets zugegen. Manganerze enthalten gelegentlich Gallium, Indium und Thallium. In fast allen Zinkblenden ist Silber, Kupfer und Blei aufgefunden worden. Mit Ausnahme der goldhaltigen Blenden und der Blenden von Freiberg wurde in den Zinkblenden Gallium gefunden. Indium kommt häufig, Thallium zuweilen in Zinkblenden vor. Nickel und Kobalterze enthalten Kupfer und Mangan, Silber ist abwesend in den Erzen, mit Ausnahme des Kupfernickels und der Smalten. Zinnerze führen Indium, Bleiglanz enthält Kupfer und Silber, in einzelnen Fällen Spuren von Eisen und Mangan. Pyrite sind häufig begleitet von Kupfer, Silber und Blei, Gallium, Indium, Thallium und Nickel, während Natrium, Kalium und Calcium nur in Spuren darin vorkommen. *Tr.*

O. v. Lippmann. Ueber einige seltenere Aschenbestandtheile

---

[1]) Chem. News 76, 171. — [2]) Chem. Soc. J. 71/72, 533—547.

aus Zuckerfabriksschlempekohlen[1]). — Bei Versuchen, die Schlempekohle einer Melasseentzuckerungsfabrik in kleinem Maſsstabe zu raffiniren, hat Verfasser eine Reihe von Jahren hindurch Schlammrückstände von eigenthümlicher Beschaffenheit erhalten und in diesen einige seltene Elemente nachgewiesen. So wurde 0,03 Proc. des trockenen Rückstandes als Lithium erkannt, in einem anderen Theile der Rückstände wurde Titan zu ca. 0,12 Proc. nachgewiesen und 0,243 Proc. Mangan. *Tr.*

T. H. Norton und D. M. Roth. Ueber die Flüchtigkeit gewisser anorganischer Salze[2]). — Verfasser haben nach den Angaben von Bunsen die Flüchtigkeit gewisser Salze geprüft, indem sie 0,01 g Substanz in Perlenform an einer Platindrahtöse im heiſsesten Theile der Bunsenflamme bis zum Verschwinden der Flammenfärbung erhitzten. Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Versuchsresultate von Bunsen und derjenigen der Verfasser.

	Secunden	Verflüchtigungszeit von 0,01 g Chlornatrium als Einheit	
		Norton u. Roth	Bunsen
Chlornatrium	13,0	1,00	1,00
Natriumsulfat	130,0	10,00	15,04
Lithiumcarbonat	130,0	10,00	8,74
Kaliumsulfat	87,5	6,73	7,89
Natriumcarbonat	95,5	7,38	7,50
Kaliumcarbonat	47,0	3,61	3,23
Chlorkalium	12,0	0,923	0,776
Bromkalium	7,0	0,538	0,487
Jodkalium	5,5	0,423	0,352
Natriumborat	215,5	16,54	—
Fluornatrium	104,5	8,04	—
Fluorkalium	39,5	3,04	—
Chlorbaryum	1560,0	120,00	—

Es wurden ferner Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlormagnesium geprüft. Alle drei zersetzten sich unter Zurücklassung eines nicht flüchtigen alkalischen Rückstandes. Calciumsulfat und Fluorcalcium ertheilten der Flamme eine geringe Färbung, lieſsen aber keinen Glühverlust constatiren. *Tr.*

[1]) Ber. 30, 3037—3039. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 155—156.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Victor Meyer und Max v. Recklinghausen. Vorarbeiten über die Dampfdichtebestimmung bei extremen Hitzegraden [1]. — Um Dampfdichtebestimmungen zwischen 2000° und 3000° ausführen zu können, war es nöthig, zunächst genügend feuerbeständige Gefäfse zu erhalten, welche bei so hohen Temperaturen noch gasdicht sind. Als genügend feuerbeständig erwies sich nur Magnesia. Dieselbe sinterte doch so stark, dafs auch nach wiederholtem Erhitzen noch ein Schwinden eintrat. Diesen Nachtheil zeigte nicht der natürliche Magnesit von Veitsch in Steyermark, welcher auch genügend gasdichte Gefäfse lieferte. Es ist bisher nur gelungen, kleine Birnen für Dumas' Dampfdichtebestimmungsmethode herzustellen, die hohen Temperaturen wurden durch Verbrennen von Graphit mit Sauerstoff erzeugt. *v. Lb.*

G. Bakker. Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. [2]. — Zur Feststellung dieses Zusammenhanges gelangt der Verfasser, indem er nur die Hypothese macht, dafs bei unendlicher Verdünnung und sehr hoher Temperatur das Gesetz $p(v - b) = RT$ gilt. *Bdl.*

J. Sperber. Berechnung der Ausdehnungscoëfficienten der Gase auf Grund meiner Theorie von der Valenz [3]. — Der Verfasser leitet aus seiner Valenztheorie den Satz ab, dafs die Ausdehnung der Amplituden der Atome bei der Dissociation pro Calorie der Dissociationswärme bei Elementen mit gleicher relativer Wärme constant, bei Elementen mit verschiedener relativer Wärme letzterer umgekehrt proportional sein mufs. Hieraus wird dann für Fluor, Chlor, Brom und Sauerstoff der Ausdehnungscoëfficient berechnet, indem auf Grund mechanischer Vorstellungen der atomistische lineare Ausdehnungscoëfficient 0,0003046 mit 3.2.2, d. h. mit 12 multiplicirt wird. Der Ausdehnungscoëfficient der Gase ergiebt sich demgemäfs gleich 0,00365. *A.*

H. Maneuvrier et J. Fournier. Sur la détermination du rapport des chaleurs spécifiques de l'acétylène [4]. — Die Verfasser bestimmen nach der Methode von Clément und Desormes das Verhältnifs der specifischen Wärmen für Acetylen. Die Verunreinigungen des Gases betrugen sicher weniger als $^1/_{200}$ und es ergab sich für das Verhältnifs der Werth $\frac{c_p}{c_v} = 1,26$. *Bs.*

---

[1] Ber. 30, 1926—1935. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 22, 543—544. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 14, 374—378. — [4] Compt. rend. 124, 183—185.

Wl. Kistjakowsky. Zur Frage der Gasosmose [1]). — Der Verfasser unterscheidet zwischen einer einfachen Diffusion von Gasen durch poröse Scheidewände, wobei Erscheinungen auftreten, die durch das ungleich geschwinde Passiren verschiedener Gase durch feine Oeffnungen bedingt werden, und denen der typischen Osmose, bei der die (flüssige oder feste) halbdurchlässige Membran sich den Körpern gegenüber, die sie passiren, als Lösungsmittel verhält; es wird ein Versuch beschrieben, in welchem Aetherdämpfe eine dünne Kautschukmenbran einige tausend Male schneller passiren, als Stickstoff oder Luft. *Br.*

Wyatt W. Randall. On the permeation of hot platinum by gases [2]). — Mit einem sorgfältig zu diesem Zwecke construirten Apparat, dessen Beschreibung ohne Figur nicht möglich ist, hat der Verfasser die Diffusion von Gasen durch Platin bei Weifsgluth untersucht. Der Wasserstoff diffundirte langsamer als in den Versuchen von Graham. Sauerstoff, Stickstoff und Methan diffundiren nicht, weder rein, noch im Gemisch mit Wasserstoff. *v. Lb.*

A. A. Noyes und H. M. Goodwin. Die innere Reibung des Quecksilberdampfes [3]). — Noyes und Goodwin bestimmten die innere Reibung einiger Gase (Quecksilberdampf, Wasserstoff und Kohlensäure) bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, weil dieselbe in gewissen Beziehungen zum Querschnitt und zum Volumen der Gasmoleküle steht, und die Versuchsresultate deshalb wichtige Aufklärungen über die Gröfsenverhältnisse zwischen einatomigen und mehratomigen Gasmolekülen versprachen. Die Messungen wurden in der Weise angestellt, dafs die Gase bei constant gehaltener Druckdifferenz durch Capillaren strömten, die in ein Quecksilber-Dampfbad eingeschlossen waren, und dafs dann die in gewisser Zeit hindurchgegangenen Gasmengen bestimmt wurden. Der Quecksilberdampf wurde nach seiner Condensation in einer gekühlten Vorlage direct gewogen, das Kohlendioxyd wurde durch Absorption in gewogenen Natronkalkröhren gemessen, der Wasserstoff wurde beim Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd in Verbrennungsröhren nach vorhergehender Verdrängung der Luft verbrannt und das dabei gebildete Wasser wurde in gewogenen Chlorcalciumröhren aufgefangen. Die Reibungscoëfficienten wurden in dieser Weise zwar nicht direct ihrem absoluten Werthe nach bestimmt, es wurden vielmehr nur relative Werthe

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 19—21; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1067. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 682—691. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 671—679; Chem. News 75, 291—292.

erhalten. Dies war für den vorliegenden Zweck aber auch durchaus hinreichend. Noyes und Goodwin leiteten nach bekannten Formeln der kinetischen Gastheorie die Beziehung ab: $\frac{q_1}{q_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1}\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$, wo q die Molekularquerschnitte, η die Reibungscoëfficienten und m die Molekulargewichte der Gase sind. Wenn die gebräuchlichen Werthe für die letzteren und die von Noyes und Goodwin gefundenen Verhältnisse:

$$\frac{\eta_{Hg}}{\eta_{CO_2}} = 2{,}08 \qquad \frac{\eta_{Hg}}{\eta_{H_2}} = 4{,}04 \qquad \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{H_2}} = 1{,}94$$

eingesetzt werden, so erhält man $\frac{q_{Hg}}{q_{CO_2}} = 1{,}02$ $\frac{q_{Hg}}{q_{H_2}} = 2{,}48$. Man kann also sagen, dafs der mittlere Querschnitt des Quecksilbermoleküls oder -atoms sehr nahe derselbe ist wie der des Kohlendioxydmoleküls und ungefähr 2,5 mal so grofs wie derjenige der Wasserstoffmolekel. Die Atome und Moleküle scheinen demnach von derselben Gröfsenordnung zu sein, und die Zwischenräume zwischen den Atomen innerhalb eines Moleküls können, wenn sie überhaupt existiren, nicht grofs sein im Vergleich mit dem Volumen der Atome selbst. Da nun ein Quecksilberatom dasselbe Volumen hat wie ein CO_2-Molekül, dabei aber das 4,55-fache Gewicht, so mufs eine specifische Gewichtsverschiedenheit auch schon zwischen den einzelnen Atomen bestehen. Das Resultat, dafs keine gröfseren Abstände zwischen den Atomen im Molekül zu bestehen scheinen, findet seine Bestätigung übrigens auch darin, dafs der molekulare Querschnitt der meisten einfacheren Moleküle annähernd eine additive Eigenschaft ist, die sich aus gewissen constanten Werthen der Atomquerschnitte berechnen läfst.

R.

P. Villard. Untersuchung flüssiger Gase [1]. — Nach Beschreibung des Apparates, welcher zur Herstellung sehr reiner flüssiger Gase benutzt wurde, werden die Maximalspannungen einiger flüssiger Gase (Kohlensäure, Stickoxydul, Aethylen und Acetylen) bei verschiedenen Temperaturen und sodann die Vorgänge im kritischen Zustande, insbesondere das Verhalten flüssiger Kohlensäure in der Natterer'schen Röhre, näher untersucht. Die erhaltenen Beobachtungsresultate sind durchweg graphisch dargestellt und zur Prüfung der Formeln der kinetischen Gastheorie benutzt worden. Die Resultate, welche sich aus den Beobachtungen ergaben, hat der Verfasser am Schlusse seiner

[1] Ann. chim. phys. [7] 10, 387—432.

Abhandlung auf S. 426—430 zusammengestellt, worauf hier verwiesen wird. Danach ist nach der Ansicht des Verfassers die Hauptursache der in Natterer'schen Röhren beobachteten eigenthümlichen Erscheinungen in Temperaturdifferenzen zu suchen; neue Hypothesen, wie diejenigen von Andrews, Cailletet und Colardeau, de Heen u. A., seien daher zur Erklärung nicht erforderlich. *A.*

C. Linde. Apparat von C. Linde zur Darstellung flüssiger Luft [1]). — Nach einer Bemerkung über das ältere Verfahren, Luft zu verflüssigen, wird der Linde'sche Apparat zur Darstellung flüssiger Luft schematisch beschrieben und darauf hingewiesen, dafs die Angaben, welche von Thomson und Joule über die Abkühlung ausströmender Luft gemacht wurden, bei den Versuchen mit diesem Apparat innerhalb weiter Grenzen bestätigt worden sind und demgemäfs die Abkühlung für eine gegebene Druckdifferenz dem Quadrate der absoluten Ausflufstemperatur umgekehrt proportional oder in Formel $T_1 = 0{,}276\,(p_2 - p_1)\left(\frac{273}{T}\right)^2$ ist. Zum Schlufs werden die Siedepunktsbestimmungen von Holborn und Wien für Sauerstoff und Beobachtungen über die Widerstandsabnahme des Platins für Elektricität bei sinkender Temperatur angeführt. *A.*

E. P. Perman, W. Ramsay und J. Rose-Innes. Ein Versuch, die adiabatischen Verhältnisse des Aethyloxyds zu bestimmen [2]). — Die Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verhaltens, welches Aether im Gaszustande in der Nähe des flüssigen Zustandes gegenüber adiabatischen Veränderungen zeigt. Hierzu diente die Kundt'sche Methode zur Messung der Schallgeschwindigkeit aus Staubfiguren. Die Schwingungen wurden in einer calibrirten Barometerröhre erzeugt, in die der tönende Glasstab eingeschmolzen war. Es war sehr schwierig, einen Apparat zu erhalten, der nur Schwingungen des Gases gab. Die Röhre war völlig mit einem Heizmantel umgeben, der von Dampf ausgewählter Flüssigkeiten durchströmt wurde, deren Siedepunkte genau bekannt waren und durch geeignete Wahl des Druckes im Dampfmantel auf runde Temperaturen eingestellt wurden. Chlorbenzol für 100 bis 130°, Brombenzol 130 bis 150°, Anilin 160 bis 180°, Chinolin 180 bis 200°. Es wurde von 10 zu 10° beobachtet. Als Indicator diente ein feines rundkörniges Kieselsäurepulver. Die Schwingungszahl des Glasstabes wurde in Luft, in Wasserstoff und

[1]) Dingl. pol. J. 303, 40—42. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 385—408.

im Argon bestimmt aus der Wellenlänge, ferner aus dem Ton mit Hülfe des Phonographen. Auf das umfangreiche Beobachtungsmaterial mit gasförmigem und flüssigem Aether kann hier leider nicht eingegangen werden, ebenso mufs wegen der speciellen von Rose-Innes an die Beobachtungen geknüpften mathematischen Beobachtungen auf das Original verwiesen werden. *Bs.*

M. Altschul. Ueber Arbeiten aus dem Laboratorium des Prof. Raoul Pictet. I. Die kritische Temperatur[1]. — Die kritische Temperatur kann nach dem Verfasser dazu benutzt werden, um die Reinheit chemischer Individuen festzustellen. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur ist die optische Methode von Cagniard de la Tour die geeignetste. Sehr merkwürdig ist das Verhalten fester Körper, die in Flüssigkeiten, die über ihre kritische Temperatur erhitzt sind, gelöst sind. Wir haben es also hier mit Lösungen von festen Körpern in Gasen zu thun, was mit der Theorie von Pictet, wonach sich die Gase in der Nähe des kritischen Punktes bereits dem Flüssigkeitszustande nähern, übereinstimmt. Es existirt dann ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Flüssigkeitsmolekülen. Eine Alizarinlösung zeigt in der vom Verfasser früher beschriebenen Röhre folgendes Verhalten. Bei gleichmässiger Erwärmung ist nur die Flüssigkeit gefärbt, der Dampfraum farblos und dieser bleibt es, bis der Meniscus zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet, dann tritt Rothfärbung der ganzen Röhre ein. Beim Abkühlen kehrt sich dies natürlich um. *Mr.*

S. Young[2]. Dampfdruck, specifisches Volumen und kritische Constanten des Normalpentans, mit einer Bemerkung über den kritischen Punkt. — Das nach einem anderweitig[3] beschriebenen Verfahren dargestellte Normalpentan hatte den Siedepunkt 36,3° bei 760 mm Druck. Der Differentialquotient $\frac{dp}{dt}$ betrug etwa 25,8 mm pro Grad Temperaturzunahme. Das specifische Gewicht bestimmte Young zu 0,63313 bei 12,91° und zu 0,6454 bei 0°. Als kritische Constanten führt er an: Temperatur 197,2°, Druck 25,1 mm, Volum 4,303 ccm. Die Dampfdrucke wurden innerhalb der Temperaturgrenzen —30° und 197,2° nach der dynamischen und der statischen Methode bestimmt und stiegen dabei von 38 mm bis 25100 mm an. Die Molekularvolumina der Flüssigkeit bestimmte Young innerhalb der Grenzen 0 bis 197,2°, des ge-

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 6, 11—17. — [2]) Chem. Soc. J. 71/72, 446—457. — [3]) Daselbst, S. 440.

sättigten Dampfes von 30 bis 197,2°. Alle experimentell erhaltenen Resultate wurden mit den von anderen Beobachtern gegebenen Zahlen verglichen. Ein Vergleich der für Normalpentan erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden Werthen für Isopentan und Normalhexan ergab, dafs das Verhältnifs der absoluten Temperaturen zu den absoluten kritischen Temperaturen für das Normalpentan niedriger als für Normalhexan, aber höher als für Isopentan ist. Young prüfte fernerhin einige für die kritischen Zustände aufgestellten Gesetze und Regelmäfsigkeiten am Falle des Normalpentans. Er fand 1. dafs das Gesetz von Cailletet und Mathias gültig ist; 2. dafs die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei der kritischen Temperatur gleich werden; 3. dafs die „scheinbare" kritische Temperatur mit der wirklichen zusammenfällt, und dafs 4. die scheinbare kritische Temperatur sich nicht ändert, gleichviel, ob sie von niederen oder höheren Temperaturen aus erreicht wurde und gleichviel, ob das Volumen constant oder veränderlich war. *R.*

J. P. Kuenen. Ueber die Condensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen von Aethan und Stickoxydul [1]). — Es werden die kritischen Daten von Gemischen von Aethan und Stickoxydul bestimmt und die Beobachtungsresultate an der Hand der van der Waals'schen Theorie discutirt. Es liefsen sich zwar nicht *alle* von der Theorie vorausgesagten Erscheinungen beobachten, doch findet sich auch nichts, was *gegen* die Theorie spricht. *Bs.*

P. Duhem. Ueber die Verflüssigung eines Gemisches zweier Gase [2]). — Cailletet, van der Waals und Andrews hatten bei Versuchen, Gasgemische zu verflüssigen, beobachtet, dafs bei der Compression eines Gemisches von einem Raumtheil Luft und fünf Raumtheilen Kohlensäure ein Theil der Mischung bei mäfsigem Drucke flüssig wurde; dafs ferner bei steigendem Druck und gleichbleibender Temperatur dieser flüssige Theil verschwand, aber bei entsprechender Druckverminderung wieder erhalten wurde, während von einer bestimmten Temperaturgrenze ab selbst bei sehr hohen Drucken keine Verflüssigung mehr eintrat. Wegen der Mängel der Jamin'schen Erklärung dieser Erscheinung stellte Duhem auf Grund der von Gibbs begründeten Theorie der doppelten Mischungen eine neue Erklärung dafür auf. Dieselbe wurde von Kuenen in seiner Abhandlung „Ueber die

[1]) Arch. néerland. [2] 1, 22—43; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 540. — [2]) J. physic. Chem. 1, 273—297.

Condensation einer Mischung zweier Gase" (1894) angegriffen. Dagegen erhebt Duhem in der vorliegenden Abhandlung Einsprache und erörtert in klarer analytisch-graphischer Behandlung ausführlich die genannte Erscheinung. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die Abhandlung selbst. *A.*

J. A. Groshans. Ueber correspondirende Temperaturen bei gleichen Dampfdrucken [1]. — Es wird das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen, das in etwas anderer Form bereits von U. Dühring aufgestellt worden ist, durch die Beobachtungen auf einem zu eigenthümlichen Ergebnissen führenden Wege zu begründen gesucht. Der Verfasser bezieht das Gesetz auf die absoluten Siedetemperaturen und erhält demgemäfs die Formel $\frac{Tp\,(cps)}{Tp\,(\alpha q)} = \frac{T_{760}\,mm\,(cps)}{T_{760}\,mm\,(\alpha q)}$, d. h. der Quotient aus den zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier Flüssigkeiten ist constant. Zur Sicherstellung dieses Gesetzes wird aus zahlreichen Beobachtungen die Gleichung

$$\frac{T}{27{,}8} = \frac{A}{B}\sqrt{x} = \text{Constans},$$

abgeleitet, woraus das obige Gesetz folgt. In der letzten Gleichung ist T die Siedetemperatur, A das Molekulargewicht, x eine einfache Zahl und B die Atomsumme. Das neue Attribut B tritt nach dem Verfasser bei den physikalischen Eigenschaften der Körper als Hauptattribut auf, während A oft eliminirt wird. *A.*

Leonidas Bogajevsky. Ueber Zustandsgleichungen für die Tension gesättigter Dämpfe [2]. — Der Verfasser zeigt, dafs die Gleichung von Roche

$$p = a\alpha^{\frac{t}{m+nt}},$$

wenn, wie folgt, entwickelt

$$\frac{dp}{dt} = a\,.\,\alpha^{\frac{t}{m+nt}}.\,log\,\alpha\cdot\frac{m}{(nt+m)^2}$$

$$\frac{dp}{dt} = p\cdot\frac{k}{(t+c)^2}$$

mit der Bertrand-Antoine'schen übereinstimmt (Bertrand, Thermodynamique 1887; Antoine, Ann. chim. phys. [6] 22, 281):

---

[1]) Ann. Phys. 60, 169—173. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 87—95; Phys. Theil; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 165.

$$\frac{p}{\frac{dp}{dt}} = M.\Theta^2 log\, p = -\frac{1}{M\Theta} + C;\ \ log\, p = A - \frac{B}{t+c},$$

woraus folgt

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{k}{(t+c)^2}$$

oder

$$p = c \cdot \frac{at-b}{t+c},$$

was man auch auf anderem Wege aus der Gleichung Roche's erhalten kann. Antoine hat seine Gleichung an 24 Verbindungen verificirt. Da Roche's Gleichung lediglich eine Entwickelung des Boyle-Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist, so drückt sie, wie auch die Antoine-Bertrand'sche, die Abhängigkeit der gesättigten Dämpfe von diesem Gesetz aus. *Br.*

Lord Kelvin. Methode zur Messung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten [1]). — Zwei zweihalsige Woolf'sche Flaschen enthalten die Flüssigkeiten, deren Dampfdrucke verglichen werden sollen, das eine Halspaar ist unter Zwischenschaltung von Hähnen mit der Luftpumpe verbunden. In dem zweiten Halspaar stehen bis auf den Boden der Flaschen reichende Glasröhren, welche oben ebenfalls mit Hähnen versehen und in ihrem oberen Theil mit Glasmänteln zur Einstellung beliebiger Temperaturen umschlossen sind. In diesen Röhren werden die Flüssigkeiten bis in die Glasmäntel hinaufgesogen. Aus der Höhendifferenz der beiden Flüssigkeitssäulen ergiebt sich die Differenz der Dampfdrucke. Es wird vorgeschlagen, alle Messungen auf die bekannte Wasserdampfspannung bei gleicher Temperatur zu beziehen. *Bs.*

C. H. Benedict. Destillation mit Dämpfen [2]). — Um die Destillation einer Flüssigkeit zu erleichtern, kann man bekanntlich entweder den äufseren Druck vermindern (Vacuumdestillation) oder man kann eine flüchtige Substanz zusetzen, die in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist (Destillation mit Dampf), so dafs die Dampfdrucke der beiden Componenten zusammen den atmosphärischen Druck zu überwinden vermögen. In ähnlicher Weise kann man auch den Sublimationsprocefs eines festen Stoffes erleichtern. Der letztere ist in fester Phase zugegen und das Gleichgewicht zwischen dieser und dem entsendeten Dampfe sollte eigentlich unabhängig sein von der Gegenwart anderer

---

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 7, 122; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 935. — 2) J. of physic. Chem. 1, 397—402.

Stoffe, wie von Ostwald ausgeführt worden ist. Dennoch zeigt sich aber, dafs feste Stoffe weit leichter sublimiren, wenn daneben die Verdampfung einer flüchtigen Substanz verläuft. Von verschiedenen Beobachtern ist festgestellt, dafs verschiedene Verbindungen (Ferrosulfat, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Cäsiumchlorid) aus ihren gesättigten Lösungen mit dem Wasserdampfe übergehen, ohne dafs an eine mechanische Mitführung der Salztheilchen zu denken wäre. Am bekanntesten ist wohl die Flüchtigkeit der Borsäure mit den Dämpfen von Wasser, Aceton und Methylalkohol. Um die Frage näher zu untersuchen, führte Benedict einige vorläufige Experimente über die Flüchtigkeit von Naphtalin im Aetherdampfe aus. Aus der Concentration des Naphtalins im Destillate berechnete er, dafs der Dampfdruck des Naphtalins während der Destillation bei 62° etwa 37 mm betragen haben mufste, während reines Naphtalin bei seinem Schmelzpunkte 79,2° nach den übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter erst einen Dampfdruck von 9 mm besitzt. Also selbst wenn die erhaltenen Zahlen in Folge der vorläufig noch mangelhaften Versuchsanordnung um 20 Proc. falsch sein sollten, wäre dennoch der Beweis für den anomal hohen Dampfdruck des Naphtalins in ätherischer Lösung erbracht. Einige analoge Versuche mit Campher gaben ähnliche Resultate. Den Grund dieser Dampfdruckserhöhungen glaubt Benedict in der Löslichkeit des Naphtalins im Aetherdampfe suchen zu sollen, was vom theoretischen Standpunkte aus allerdings auch grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat. *R.*

N. Schiller. Einige Versuche über Verdampfung von Flüssigkeiten durch hohen Gasdruck [1]). — Es wird der Fall betrachtet, dafs der äufsere Trennungsflächendruck zwischen Dampf und Flüssigkeit durch ein dem Dampfe beigemischtes Gas ausgeübt wird, so dafs der Partialdruck eines solchen Gases eine Vergröfserung der Dampfspannung und somit eine neue Dampfbildung hervorrufen und den Dampf aus der Flüssigkeit so zu sagen herauspressen müfste. Zur Prüfung dieser Frage hat der Verfasser vorläufige Versuche angestellt, aus denen er den Schlufs zieht, dafs die Gase durch die Verdichtung die Eigenschaft, Flüssigkeiten und feste Körper aufzulösen, erhalten. *A.*

Dorothy Marshall. On the Heats of Vaporization of Liquids at their Boiling-Points [2]). — Nach dem von Ramsay und der Verfasserin ausgearbeiteten Verfahren werden folgende Verdampfungswärmen bestimmt:

---

[1]) Ann. Phys. 60, 755—759. — [2]) Phil. Mag. 43, 27—32.

Normales Hexan	79,2 cal.	Aethylbromid	58,6 cal.
Methylalkohol	261,6 „	Chloroform	58,4 „
Ameisensäure	120,4 „	Tetrachlorkohlenstoff	46,4 „
Methyljodid	45,9 „	Anilin	113,9 „
Aethyljodid	47,7 „		

Benzol ergab 94,53 in genügender Uebereinstimmung mit dem bisherigen Werthe 94,4. *Bs.*

Edm. van Aubel. Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und einigen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten [1]). — An zahlreichen Beispielen zeigt der Verfasser, dafs die mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0° und 100° isomerer Verbindungen grofse Unterschiede aufweisen. Beim Ersatz des Wasserstoffs oder des Hydroxyls durch die Halogene sinkt die Wärmeleitfähigkeit, die specifische Wärme und die Verdampfungswärme, dagegen nimmt die Dichte zu; es steigt die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen und es sinkt die für X-Strahlen; die Aenderung der Molekularwärme bei dieser Substitution läfst kein einfaches Gesetz erkennen. Beim Ersatz der Gruppe CH_2OH durch die Carboxylgruppe nehmen die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit zu, die specifische Wärme und Verdampfungswärme ab. Nur bei höheren Gliedern ändert sich hierbei die Wärmeleitfähigkeit nicht. *Br.*

Ugo Alvisi. Weitere Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und dem specifischen Gewicht fester und flüssiger Körper [2]). — In früheren Untersuchungen (1894) hat der Verfasser gezeigt, dafs das Aequivalentvolumen aller Chloride gleich grofs ist. Ganz allgemein ist nach Ansicht des Verfassers das Aequivalentvolumen fester Körper eine colligative Eigenschaft. So ist das durch die Anzahl der Aethylgruppen dividirte Molekularvolumen der verschiedenen Metalläthyle nahezu gleich 50. Schwieriger ist es einzusehen, mit welchem Rechte der Verfasser Fälle als Beweis seiner Regel anführt, in denen gerade die additive Natur der Molekularvolume deutlich hervortritt, wie in der homologen Reihe der Malonsäuregruppe und bei den verschiedenen Chlorsubstitutionsproducten des Benzols, sowie bei den Polychromaten, wo der Zuwachs des Molekularvolumens für jede CrO_3-Gruppe gleich grofs ist. Bildet dasselbe Metall zwei Oxyde, z. B. Cu_2O und CuO, so ist das Molekularvolumen des Oxyds R_2O doppelt so grofs als das des Oxyds RO. Analog verhalten sich die Oxyde

[1]) Journ. de Physique 1897; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 170. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, 77—85.

zweier Elemente, die derselben Periode des natürlichen Systems angehören. So ist z. B. das Molekularvolumen des CuO halb so grofs als das des K_2O, das Molekularvolumen des MgO halb so grofs als das des Na_2O. Es scheint, dafs der Verfasser auch diese Beziehungen, die seinem Gesetz der gleichen Aequivalentvolume direct widersprechen, als dessen Bestätigung auffasst. Geht man von den Molekularvolumen der Oxyde der Magnesiagruppe als Einheit aus, so ist das durchschnittliche Molekularvolumen der Oxyde R_2O_3 dreimal, das der Oxyde RO_2 zweimal, das der Oxyde R_2O_5 fünfmal und das der Oxyde RO_3 dreimal so grofs. Gewisse Beziehungen bestehen auch zwischen den Aequivalentvolumen von Salzen derselben Säure. Immer sind die vom Verfasser hervorgerufenen Regelmäfsigkeiten von so vielen und grofsen Ausnahmen durchbrochen, dafs es schwer fällt, in den angeführten Reihen die Gesetzmäfsigkeiten, die der Verfasser entdeckt zu haben glaubt, wiederzufinden. *Bdl.*

J. Traube. Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten [1]). — Es werden die Methoden besprochen, die bisher für die Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten empfohlen worden sind. In einer Tabelle werden für zahlreiche Substanzen die Associationsfactoren zusammengestellt, die sich aus der capillarimetrischen Methode von Ramsay und Shields ergeben. Mit diesen werden die Associationsfactoren verglichen, die der Verfasser aus den Molekularvolumen berechnet hat. Es folgt eine Zusammenstellung der Werthe von $\frac{m\varrho}{T}$, worin $m\varrho$ die molekulare Verdampfungswärme und T die absolute Siedetemperatur beim Atmosphärendruck ist. Für nicht associirende Flüssigkeiten ist der Werth dieses Ausdrucks 20,63, bei associirenden ist er gröfser, so weit nicht die Dampfmoleküle auch associirt sind. Ist ferner T_1 die absolute Siedetemperatur einer Lösung, T die des reinen Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, p der Procentgehalt, ϱ die Verdampfungswärme und m das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so gilt die Gleichung $\frac{M}{m}\frac{T_1 - T}{p} = 0{,}00096\,T$ für nicht associirte Lösungsmittel, während bei associirten Lösungsmitteln, deren Dampf nicht associirte Moleküle enthält, die Constante kleiner ist als 0,00096. Der Verfasser glaubt mit der Uebereinstimmung der sich nach den verschiedenen Methoden ergebenden Associationsgrade der einzelnen Flüssigkeiten vorläufig zufrieden sein zu dürfen. *Bdl.*

---

[1]) Ber. 30, 265—277.

J. Traube. Ausdehnung des Gesetzes von Boyle-van der Waals-Gay Lussac auf homogene Flüssigkeiten[1]). — Nach früheren Mittheilungen des Verfassers ist das molekulare Covolumen, d. h. der Raum, in dem das Molekül seine Schwingungen ausführt, gleich dem durch den Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte gegebenen molekularen Schwingungsvolumen, vermindert um die Summe der atomaren Schwingungsräume, d. h.

$$V_m = \frac{m}{\alpha} = \Sigma_n C + \Phi,$$

wobei Φ das molekulare Covolumen bedeutet. Das Kernvolumen der Atome, d. h. der von der Materie eines Atomes wirklich eingenommene Raum ist mit Hülfe des Brechungsindex bestimmbar. Aus der Beziehung zwischen Dichte und Lichtbrechung folgt, dafs das Schwingungsvolumen des Atoms = 3,5 mal dem Kernvolumen des Atomes ist. Da nun als Mafs für das Kernvolumen die Constante b in der van der Waals'schen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gilt, und nach van der Waals b, bis zu einer gewissen Verdichtungsgrenze, das vierfache des atomaren Kernvolumens ist, so lag die Annahme nahe, dafs b gleich der Summe der Schwingungsräume der Atome ist, und dafs b von der kritischen Temperatur bis zu 0° abnimmt im Verhältnifs 4 : 3,5 = 8 : 7. Diese Annahme hat Verfasser bestätigt gefunden, wenn man nur statt des Factors 4 nach Clausius den Factor $4 . \sqrt{2}$ einführt. Durch diese Bestimmung des Factors b aus Dichte und Lichtbrechung der Flüssigkeiten folgert nun der Verfasser, dafs die van der Waals'sche Gleichung ganz allgemein auf Flüssigkeiten anwendbar ist. Da nun v das Verhältnifs darstellt von dem Raume, welchen die Flüssigkeit wirklich einnimmt, zu dem Raume, welchen sie als Gas unter demselben Druck p bei derselben Temperatur einnehmen würde, $v - b$ das molekulare Covolumen Φ darstellt, und p bei der Gröfse des Molekulardruckes $K = \frac{a}{v^2}$ der Flüssigkeiten vernachlässigt werden kann, so nimmt der Boyle-van der Waals-Gay Lussac'sche Satz die Form an: $K . \Phi = RT$, d. h. Product aus Molekulardruck und Covolumen ist der absoluten Temperatur proportional. Verfasser berechnet aus dem Werth 22 380 für das molekulare Covolumen eines Gases und dem Werth 24,5 für das

[1]) Wiedem. Ann. [N. F.] 61, 380—390.

molekulare Covolumen einer nicht associirten Flüssigkeit den Molekulardruck einer normalen Flüssigkeit bei 0° zu

$$\frac{22380}{24,5} = 910 \text{ Atmosphären.}$$

Aus den von Bartoli und Stracciati bestimmten Compressionscoëfficienten der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ berechnet Verfasser K zu 870 Atmosphären, eine gute Uebereinstimmung. Auch stimmen die mit Hülfe von v_0 aus K berechneten Constanten a gut mit dem van der Waals'schen $a = 27\pi b^2$ überein. In der Zusammenfassung seiner Resultate giebt Verfasser noch an, dafs es mit Hülfe der van der Waals'schen Gleichungen möglich sei, die Gröfsen π, φ und ϑ, und ebenso mit Hülfe der Constanten a und b die Verdampfungswärme der meisten Flüssigkeiten aus ihrer Dichte zu berechnen. *Fg.*

J. Traube. Zur Kinetik der Flüssigkeiten [1]). — Die Gleichung von van der Waals kann auf die Form gebracht werden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{3}\, n.m.v\, G_0^2,$$

worin n die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, v das Volumen und G_0 die molekulare Geschwindigkeit bei 0° darstellen. Da nun bei Beziehung auf ein Grammmolekül $n.m = s$, $v = \frac{m}{s}$ und nach früheren Mittheilungen [2]) die linke Seite der Gleichung $= K\Phi$ ist, so folgt

$$G_0 = \sqrt{\frac{3\,K\Phi}{m}},$$

d. h. die Geschwindigkeiten der Moleküle einer Flüssigkeit sind bei gleicher Temperatur gleich den molekularen Geschwindigkeiten der Gase; denn die Gleichung ist identisch mit der Clausius'schen Gasgleichung. Wenn man die Weglänge L eines flüssigen Moleküls proportional setzt der Differenz der Radien des kugelförmig gedachten Molekularvolumens und der Summe der atomaren Schwingungsvolumina, so folgt:

$$L = \sqrt[3]{V_m} - \sqrt[3]{\Sigma_n C}.$$

Verfasser giebt nun eine Zusammenstellung von aus dieser Gleichung berechneten Weglängen für den flüssigen Zustand und von aus der Reibung berechneten Werthen der Weglänge für den gasförmigen Zustand und findet, dafs die Weglängen der Flüssig-

[1]) Wiedem. Ann. [N. F.] 61, 391—395. — [2]) Siehe vorstehendes Ref.

keitsmoleküle denen der Gasmoleküle fast allgemein parallel sind. Die absoluten Werthe der Weglänge des gasförmigen Moleküls sind aber im Mittel 990 mal gröfser als die des flüssigen. *Fg.*

J. Traube. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten [1]). — Durch die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und Dichte kommt Verfasser zu der Hypothese, „dafs bei der Verbindung eines Atoms mit anderen Atomen zwar das Kernvolumen unveränderlich ist, dafs aber die Schwingungsvolumina der einzelnen Atome sich von Stoff zu Stoff ändern und zwar unter dem gegenseitigen Einflusse, welchen die verschiedenartigen, in der Verbindung enthaltenen Atome auf einander ausüben". Durch diese Hypothese glaubt Verfasser die Ausnahmen beseitigt zu haben, bei welchen das Covolumen zu grofs oder zu klein gefunden wurde, und nimmt das Avogadro'sche Gesetz, welchem er die Form giebt: das molekulare Covolumen beliebiger Gase ist bei gleichen Drucken und Temperaturen constant, dann auch für Flüssigkeiten als geltend an. Es folgen dann unmittelbar noch zwei andere Sätze: 1. die Molekulardrucke sämmtlicher normaler Flüssigkeiten sind bei gleicher Temperatur gleich grofs, und 2. die molekulare Anziehung oder die Cohäsion der Flüssigkeiten ist direct proportional dem Producte aus den molekularen Massen und umgekehrt proportional dem Quadrate der Dichte. *Fg.*

R. Nasini [2]). Ueber einige neuere Gesetze, betreffend das Molekularvolumen der Flüssigkeiten. — Nasini unterzieht die Arbeiten von J. Traube einer eingehenden Kritik. Er kommt zu dem Schlusse, dafs die von Traube angegebene Methode zur Berechnung der Molekularvolumina nur unsichere Resultate giebt und daher weniger brauchbar ist als die anderen bisher bekannten Methoden. Da die von Traube bestimmten Molekularvolumina ungenau sind, so verlieren auch die aus den Versuchsdaten gezogenen Schlüsse ihre Berechtigung. *R.*

C. E. Linebarger. Ueber die specifischen Gewichte von Gemischen normaler Flüssigkeiten [3]). — Verfasser hat auf pyknometrischem Wege die Dilatation oder Contraction einer Reihe von Mischungen festgestellt. Eine geringere Dichte als die berechnete (Dilatation) zeigten Mischungen von Essigäther, Dichloräthan, Dibromäthan oder Chloroform mit Benzol, von CS_2 mit Toluol, von

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 61, 396—400. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 175—184, 199—208. — [3]) Chem. Centr. 67, II, 329—330; Amer. Chem. J. 18, 429—453.

Toluol mit Terpentin, CS_2 mit Aethylacetat, von Aethylacetat mit CS_2 und JC_2H_5, von Aether und CS_2, von CCl_4 und CS_2, von CS_2 mit Aethylacetat und Chloroform und von CCl_4 mit CCl_3CHO. Dagegen fand bei folgenden Gemischen Contraction statt: Benzol + Aether, $CCl_4 + C_6H_5NO_2$, Toluol + Aethylbenzoat, Nitrobenzol + Monochlorbenzol, Nitrobenzol + Aethylacetat und Toluol + CCl_4. Eine Variation des Mischungsverhältnisses führte nicht zu dem aus der Mischungsregel berechneten Werthe, sondern es fand immer Ausdehnung oder immer Zusammenziehung statt. Die Ausdehnung normaler, sich nicht associirender Flüssigkeiten kann darauf zurückgeführt werden, dafs durch Zusatz einer chemisch nicht einwirkenden Beimischung der Binnendruck, der die Anziehung der Molekeln in der Flüssigkeit bedingt, verringert wird, während gleichzeitig der osmotische, eine Vergröfserung des Volumens erstrebende Druck wächst. War diese Anschauung richtig, so mufste die gröfste Dilatation beim Vermischen gleicher Mengen beider Flüssigkeiten eintreten, was in der That, wenn auch nicht sehr deutlich, beobachtet werden konnte. Die Ausdehnungen sind überhaupt allgemein sehr gering und erstrecken sich nur auf drei Einheiten der dritten Decimale. Gröfsere Ausdehnungen wurden nur beim CS_2 beobachtet, der sicher geringere Association zeigt. Beim Verdünnen wird die Association ganz oder theilweise aufgehoben, wodurch die Dichte erniedrigt wird. Die Contraction in Gemischen von Nitrobenzol mit Benzol, Toluol und Aethylacetat beruht wohl auf der Bildung gröfserer Molekularcomplexe. *Mr.*

Henry Siedentopf. Ueber Capillaritätsconstanten geschmolzener Metalle[1]). — Verfasser prüft zunächst kritisch die für seinen Zweck brauchbaren Methoden und entscheidet sich für die Methode der Bestimmung der Krümmungsradien an Tropfen. Die Theorie dieser Methode wird ausführlich gegeben. Die experimentellen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	ϑ	σ	$\varkappa$	$\alpha\left(\frac{mg}{mm}\right)$	γ	$a^2(mm^2)$	c
Cd	312	7,989	$0,0_3170$	84,85	$0,0_3419$	21,25	$0,0_3255$
Sn	226	6,988	$0,0_3144$	62,43	$0,0_3272$	17,87	$0,0_3164$
Pb	325	10,645	$0,0_3129$	51,94	$0,0_3287$	9,778	$0,0_3166$
Hg	— 39	13,69	$0,0_3179$	46,29	$0,0_3351$	6,767	$0,0_3185$
Bi	264	10,004	$0,0_3120$	43,78	$0,0_3283$	8,755	$0,0_3117$

[1]) Ann. Phys. 41, 235—266.

Hierin bedeuten ϑ die Schmelztemperatur, σ die Dichte, $\varkappa$ den Ausdehnungscoëfficienten, α die Oberflächenspannung, γ deren Temperaturcoëfficienten, a^2 die specifische Cohäsion und c deren Temperaturcoëfficienten bei den untersuchten Metallen in geschmolzenem Zustande in der Nähe des Schmelzpunktes. Die Zahlen für α und a^2 weichen von denen Quinke's wohl dem Absolutwerth nach, nicht aber der Reihenfolge nach ab. Wie ersichtlich, ist die Reihenfolge der α und der a^2 verschieden. Eine Berechnung der Temperaturcoëfficienten der Oberflächenenergie ergab im Anschlufs an die Betrachtungen von Eötvös und die Versuche von Ramsay und Shields die Vermuthung, dafs die geschmolzenen Metalle stark polymerisirt sind. Die von Cantor theoretisch abgeleitete Folgerung, dafs der Temperaturcoëfficient der Oberflächenspannung 2,33 mal so grofs ist, als der cubische Ausdehnungscoëfficient der betreffenden Flüssigkeit, wird durch die Versuche der Verfasser angenähert bestätigt. Die specifische Cohäsion von Zinn-Wismuthlegirungen erwies sich als lineare Function der Zusammensetzung. *Lt.*

Lösungen.

Le Chatelier[1]). Abhandlung über die Lösungen. — In der sehr ausgedehnten Arbeit behandelt Le Chatelier eine grofse Anzahl der Fragen, die für die Theorie der Lösungen von Wichtigkeit sind. In einer Einleitung setzt er aus einander, dafs die bisher gebräuchliche Unterscheidung von drei Aggregatzuständen wissenschaftlich nicht haltbar ist, und dafs man an Stelle derselben die Trennung derselben in krystallinische und amorphe einführen mufs. Besondere Aufmerksamkeit wendet er hierbei auch den allotropen Zuständen sowie den für die Umwandlung gültigen Gesetzen zu. Die eigentliche Theorie der Lösungen wird auf der Thermodynamik aufgebaut. Die Consequenzen werden indessen leider nur für die Frage der Löslichkeit und der Schmelzbarkeit ausgenutzt. Ueber die elektrolytische Dissociation und das ganze wichtige mit ihr in Zusammenhang stehende Gebiet geht Le Chatelier hinweg mit dem Bemerken: on ne dira rien des hypothèses plus ou moins fantaisistes qui ont été faites sur la constitution physique des dissolutions: théorie des molécules éponges de Berthollet, théorie des ions d' Arrhenius. *R.*

---

[1]) Ann. min. [9] 11, 131—218.

Br. Pawlewski. Zur Theorie der Lösungen [1]). — Pawlewski wiederholt seine bereits früher [2]) geäufserte und von Ostwald [3]) und Roloff [4]) schon genügend richtig gestellte Behauptung, dafs die Schmelzpunktscurven von Gemischen zwei im Punkte der eutectischen Mischung sich schneidende Gerade geben müssen, denn „bei Annahme von einem Curvensystem hören alle Gesetze auf und Untersuchungen haben kein Ziel". Pawlewski hat bei seinen weiteren Untersuchungen allerdings nun einige Ausnahmen von diesem Gesetz gefunden, und weil er sich diese Unregelmäfsigkeit nicht erklären kann, will er die allgemeine Aufmerksamkeit darauf lenken. Die Mischungen von p-Dibrombenzol mit m-Chlornitrobenzol verhalten sich nämlich „normal", d. h. ihr Curvensystem nähert sich der Form zweier gerader Linien, p-Dibrombenzol und p-Chlornitrobenzol weichen indessen von diesem Schema ab (vermuthlich in Folge der Bildung fester Lösungen). *R.*

A. A. Noyes. Bemerkungen über die kinetische Theorie der Lösungen [5]). — Noyes hatte in einer früheren Abhandlung [6]) W. Nernst die Behauptung zugeschrieben, es sei aus der kinetischen Theorie zu erwarten, dafs der von den Molekeln des Lösungsmittels selbst eingenommene Raum einen grofsen Einflufs auf den Werth des osmotischen Druckes ausüben müsse. In Folge einer persönlichen Mittheilung von W. Nernst giebt Noyes zu, dafs obige Behauptung nicht ganz der von Nernst an der betreffenden Stelle [7]) geäufserten Ansicht entspricht, und dafs ein Mifsverständnifs der letzteren der Grund seines Irrthums war. *R.*

F. Krafft. Ueber eine Theorie der colloidalen Lösungen [8]). — Langjährige Studien über hochmolekulare Fettsäuren und deren Seifenlösungen haben den Verfasser zu Vorstellungen über das Wesen von Colloidlösungen geführt, welche er in folgende beiden Sätze zusammenfafst: 1. Colloidale Flüssigkeiten oder Lösungen enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande; 2. colloidal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen. Satz 1 wird damit begründet, dafs die Krystallisationstemperatur der Natronseifen (Temperatur, bei welcher die concentrirte Seifenlösung gelatinös erstarrt) niedriger liegt als die Gefrierpunkte der entsprechenden

---

[1]) Ber. 30, 2805—2807. — [2]) Ber. Krakauer Akad. 1893. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 798. — [4]) Daselbst 17, 332. — [5]) Daselbst 24, 366. — [6]) Daselbst 23, 61. — [7]) Lehrb. der allgem. Chemie S. 209. — [8]) Ber. 29, 1334—1344.

reinen Fettsäuren, während die reinen trockenen Natronsalze erst sehr hoch schmelzen, resp. sich zersetzen. Aus diesem „Krystallisationsgesetz der Seifen“ folgert der Verfasser, dafs auch in concentrirten Lösungen die Seifen hydrolytisch gespalten sein und folglich die Fettsäuren sich in einem Zustande molekularer Vertheilung vorfinden müssen, welcher demjenigen der trocken für sich geschmolzenen Seifen gleichkommt. Es wird allerdings zugegeben, dafs Satz 1 sich mit Hülfe der Avogadro'schen Regel weder ableiten noch erklären läfst. Satz 2 stellt Krafft zunächst als eine Hypothese auf, glaubt aber, dafs derselbe in etwas modificirter Fassung auch experimentell beweisbar sei. Durch die Annahme von Satz 2 versucht nun der Verfasser das Verhalten der sogenannten Colloidsubstanzen zu erklären, speciell hält er die Hypothese auch zu Erklärungen für die wichtigste Aeufserung des colloidalen Zustandes, die Entstehung organischer Körper, für werthvoll. So zeigt er, dafs die colloidale Lösung erst von einer gewissen Minimaltemperatur an als solche existenzfähig ist und sagt dann: „Es giebt wohl keinen elementareren Weg, auf dem sich zeigen liefse, warum lebende Organismen für ihre Existenz einer bestimmten, meist etwas erhöhten Temperatur bedürfen.“ *Bs.*

W. Nernst. Die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen. [Vortrag, gehalten vor der deutschen chemischen Gesellschaft am 24. Mai 1897 [1]).] — Der Vortrag bringt ein Referat über den gegenwärtigen Stand der Frage nach dem chemischen Mechanismus der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen. Die Dissociationstheorie und die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung bieten dazu die leitenden Gesichtspunkte. Jeder einzelnen Ionenart kommt je ein nach der Concentration verschiedener, aber wohldefinirter Zersetzungspunkt zu, den man an einer kleinen Elektrode gegenüber einer grofsen, sehr wenig polarisirbaren bestimmt. Für Wasser zum Beispiel ergeben sich so zwei anodische Zersetzungspunkte, also zwei Anionen des Wassers, weshalb eine zweifache Dissociation des Wassers angenommen werden mufs:

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{O}H$$
$$\overset{-}{O}H = \overset{+}{H} + \overset{--}{O}.$$

Versuche hierüber sind von Glaser angestellt worden und haben den ersten anodischen Zersetzungspunkt des Wassers bei 1,08 Volt

[1]) Ber. 30, 1547—1563.

ergeben, gemessen gegen das Potential einer Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck, den zweiten bei 1,68 Volt. Während letzterer also den von Helmholtz, Leblanc etc. bestimmten Zersetzungspunkt bedeutet, entspricht der erstere der Umkehrung der Grove'schen Gaskette. Folgende Tabelle enthält die ebenfalls auf Wasserstoff bezogenen Zersetzungsspannungen für eine Anzahl der wichtigsten Ionen in normaler Lösung.

ε_1 (Kationen)		ε_2 (Anionen)	
Ag^{+}	—0,78	J^{-}	0,52
Cu^{++}	—0,34	Br^{-}	0,94
H^{+}	±0,0	O^{--}	1,08
Pb^{++}	+0,17	Cl^{-}	1,31
Cd^{++}	+0,38	OH^{-}	1,68
Zn^{++}	+0,74	SO_4^{--}	1,9
		HSO_4^{-}	2,6

Die Angaben für die Ionen O^{--} und OH^{-} beziehen sich auf normale Wasserstoffionenconcentration. Aus den Zahlen wird eine Reihe wichtiger Folgerungen gezogen, betreffend Zersetzungsspannungen von Verbindungen, Löslichkeit, Wasserzersetzung, elektrolytische Trennung von Metallen oder Halogenen. Ferner werden folgende Probleme beleuchtet. Wasserzersetzung durch Metalle, elektrolytische Abscheidbarkeit der Metalle, Bildung von Ueberschwefelsäure und Ueberkohlensäure, Aenderung der Reactionsfähigkeit je nach dem Druck der abgeschiedenen Ionen u. s. w. Den Schlufs der äufserst vielseitigen Ausführungen bildet eine Reihe interessanter Ausblicke auf fernere Ziele der Physik und Chemie, die sich im Anschlufs an die vorhergegangenen Ueberlegungen darbieten. *Bs.*

F. W. Küster. Ueber Ionenreactionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie [Experimentalvortrag, gehalten am 23. Febr. 1897 im chem. Inst. der Univ. Breslau[1])]. — Der Vortragende schildert an der Hand zahlreicher Versuche, wie aufserordentlich befruchtend die Arrhenius'sche Lehre auf die heterogensten Theile der wissenschaftlichen Chemie gewirkt hat, wie z. B. gerade die analytische Chemie erst durch sie zu einer wirklichen Wissenschaft geworden ist. Die mit grofser Klarheit vorgetragenen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 105—113.

Ausführungen geben ein fesselndes Bild von der umfassenden Bedeutung der modernen Lehren. *Bs.*

Hans Koeppe. Die Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel[1]). — Die Lösungen anorganischer Salze können in Folge ihres osmotischen Druckes Arbeit leisten, die sich in Druck- und Bewegungserscheinungen äufsert. Indem Salzlösungen in den Körper gelangen und Differenzen des osmotischen Druckes veranlassen, soll die Energie der Salze der Nahrung zur Resorption der Nahrung dienen. — Der Verfasser hat den osmotischen Druck einiger Mineralwässer bestimmt und gefunden, dafs der Druck nicht der Salzconcentration entspricht, sondern, dafs die Dissociation der Salze in Betracht gezogen werden mufs. *Hz.*

B. Krönig und Th. Paul. Die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfection[2]). — Verfasser untersuchten mit Berücksichtigung der neueren physico-chemischen Ansichten über den Zustand der Körper in Lösung die Einwirkung verschiedener Desinfectionsmittel auf Bacterien. Die Versuche wurden mit äquimolekularen Mengen angestellt, auch waren bei vergleichenden Versuchen die sonstigen Bedingungen (die Anzahl der Bacterien, ihre Widerstandsfähigkeit, die Temperaturverhältnisse u. s. w.) die gleichen. Es zeigte sich, dafs bei Metallsalzlösungen nicht nur die Concentration des Salzes, sondern auch die specifische Natur des Metalls, des Säurerestes und des Lösungsmittels von Einflufs ist: die Ionen sind bei der Desinfection das Wirksame und demnach sinkt die Desinfectionskraft, wenn das Metall z. B. Bestandtheil eines complexen Ions ist, und auch bei Verwendung von Lösungsmitteln mit geringer dissociirender Kraft (wie Alkohol, Aether); dann aber ist bei Metallsalzen manchmal auch der nichtdissociirende Theil bei der Desinfection das Wirksame. Die Säuren wirken im Allgemeinen proportional ihrem Dissociationsgrad, d. h. der Concentration der Wasserstoffionen; bei manchen Säuren, z. B. Flufssäure, Trichloressigsäure und Salpetersäure, kommt auch noch den Anionen resp. den nicht dissociirten Molekülen eine specifische Giftwirkung zu, die mit steigender Verdünnung gegenüber der Wirkung der Wasserionen zurücktritt. Die Basen desinficiren entsprechend der Concentration der Hydroxylionen. Für einige Bacterien sind die Wasserstoffionen ein stärkeres Gift als die Hydroxylionen. Bei Halogenen nimmt die desinficirende Kraft mit dem Atomgewicht ab. Oxydationsmittel wirken im Verhältnifs ihres Oxydations-

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 937. — [2]) Zeitschr. f. Hyg. 25, 1—112.

potentials; nur Chlor steht aufserhalb der Reihe, indem es eine sehr starke Wirkung ausübt; demnach nimmt die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel durch Salzsäurezusatz bedeutend zu. Verfasser bestätigten die Angabe Scheuerlens (siehe nachstehendes Referat), wonach Phenollösungen durch Zusatz von Salzen besser desinficiren, konnten aber hierfür keine Erklärung finden. Wässerige Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberchlorid nehmen durch Zusatz von Aethyl- und Methylalkohol an Desinfectionskraft zu, solche von Phenol und Formaldehyd dagegen ab. Zusatz von Nährstoffen zu wässerigen Metallsalzlösungen vermindert ihr Desinfectionsvermögen. Die bacterientödtende Wirkung eines Stoffes ist mit der entwickelungshemmenden nicht identisch: bei letzterer kommt es wahrscheinlich nur auf die Concentration des Metalls in der Lösung an. *Br.*

Scheuerlen und Spiro. Die gesetzmäfsige Beziehung zwischen Lösungszustand und Wirkungswerth der Desinfectionsmittel [1]). — Bei einzelnen Desinfectionsmitteln wirken die Ionen specifisch giftig auf Bacterien, bei anderen der undissociirte Bestandtheil. Zu der ersteren Gruppe gehören Mercurisalze, Ferri- und Ferrosalze, zu der zweiten Phenol. Dementsprechend nimmt die Giftigkeit von Sublimatlösung durch Zusatz von Chlornatrium ab (wegen Zurückdrängung der Dissociation). Eine Lösung des (complexen) Mercurithiosulfats resp. Quecksilbercyankaliums, welche das Quecksilber nicht als Ion enthält, ist aus dem gleichen Grunde viel weniger giftig als eine Sublimatlösung von gleichem Gesammtgehalt an Quecksilber. Analog sind Ferri- resp. Ferrocyankalium viel unwirksamer als gleich eisenreiche Ferri- resp. Ferrochloridlösungen. Dafs indefs bei Quecksilberverbindungen nicht ausschliefslich das Mercuriion giftig sein kann, geht aus der von den Verfassern gefundenen Thatsache hervor, dafs auch Mercuriäthylchlorid- resp. -sulfatlösungen enorm giftig sind, trotzdem sie praktisch kein Mercuriion enthalten. Bei Phenol wirkt der undissociirte Stoff; dementsprechend ist eine Natriumphenolatlösung weniger wirksam als Phenol. Die Wirksamkeit des Phenols wird durch Natriumchlorid erhöht, was die Verfasser dadurch erklären wollen, dafs die Dissociation des Phenols durch Zusatz von Chlornatrium zurückgedrängt wird. *Lt.*

J. Wiardi Beckman. Ueber den Einflufs des Zusatzes von Chlornatrium auf die Wirkung von Phenol [2]). — Verfasser

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. 44, 81—84. — [2]) Centr. f. Bact. u. Parasitenkunde 20, I, 577—580.

wiederholt frühere Versuche von Scheuerlen über die Erhöhung der bacterientödtenden Wirkung von Phenol durch Zusätze von Chlornatrium und findet, dafs nach der Art des Bacterium gröfsere oder kleinere Zusätze von Chlornatrium erforderlich sind, um diese Erhöhung hervorzurufen. Bei Staphylococcus aureus genügt bereits ein Zusatz von 1 Proc. Chlornatrium zu einer 1 proc. Phenollösung, um eine starke Erhöhung hervorzurufen. Verfasser wendet sich auf Grund dieser experimentellen Thatsache sowie theoretischer Ueberlegungen gegen die von Scheuerlen vorgeschlagene Erklärung: Erhöhung der Wirksamkeit tritt ein, weil Chlornatrium dem Phenolhydrat Wasser entzieht, und weil das Phenol stärker wirkt, als das Hydrat. *Lt.*

L. Kahlenberg und R. H. True. Ueber die Giftwirkung gelöster Salze und ihre elektrolytische Dissociation [1]). — Die giftige Wirkung einer Salzsäurelösung und die Unschädlichkeit einer Kochsalzlösung wird auf das Wasserstoffion der ersteren, welches die elektrolytische Dissociationstheorie darin annimmt, zurückgeführt. Dann müssen aber Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure gleich giftig wirken, wenn ihre Lösungen die gleiche Anzahl Wasserstoffionen enthalten, welches der Fall ist, wenn je 1 g-Mol. dieser Substanzen z. B. auf 6400 Liter Wasser kommt. Thatsächlich tritt in dieser Verdünnung eine Giftwirkung — das Sistiren jeder weiteren Verlängerung der Wurzelfasern von Lupinenkeimlingen — für alle drei Säuren sofort und gleichzeitig ein. Eine grofse Zahl anderer Säuren und Salze, in gleicher Art untersucht, ergaben im Grofsen und Ganzen immer dasselbe Resultat, dafs die Giftwirkung Eigenschaft bestimmter Ionen ist. Die Verfasser versprechen sich von den Ergebnissen ihrer Forschungen grofse Vortheile für die wissenschaftliche Behandlung der Antisepsis. *Sch.*

P. Grützner. Die Caseïnausfällung, ein einfaches Mittel, um die Acidität von Säuren zu bestimmen [2]). — Die Acidität der Säuren kann direct gemessen werden durch die Menge Milch, welche erforderlich ist, um mit gleichem Volum äquivalenter Säurelösungen eine flockige Caseïnfällung zu geben. So z. B. fand der Verfasser, dafs bei Anwendung von 10 ccm $^1/_{10}$-normaler Säurelösungen folgende Mengen Milch erforderlich waren: bei Essigsäure 1,5 ccm, Phosphorsäure 2,5 ccm, Milchsäure 4,7 ccm, Oxalsäure 5,7 ccm, Schwefelsäure 6,7 ccm, Salpetersäure 7,0 ccm, Salzsäure 8,0 ccm. Hierbei erweist sich jedoch die Milchsäure stärker als die

[1]) Ref.: Chemikerzeit. **20**, 315; The Botanical Gazette 1896, **22**, 81. — [2]) Pflüger's Arch. **68**, 168—175.

Phosphorsäure, auch erfordern die drei gechlorten Essigsäuren trotz ihrer verschiedenen Acidität dieselbe Menge Milch. *Br.*

P. Degener. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Acidität einiger Säuren [1]. — Bei einer gröfseren Anzahl von Säuren hat Degener die Beobachtung gemacht, dafs die zur Erzielung des Farbenumschlages bei der Titration mit Alkali und Phenolphtaleïn als Indicator nothwendige Alkalimenge erheblichen Schwankungen mit der Temperatur unterliegt. Zumeist wird in der Wärme mehr Alkali gebraucht als bei niedriger Temperatur. Am auffallendsten ist jedoch die Beobachtung, dafs schweflige Säure in der Kälte 15,6 Proc. *mehr* Alkali gebraucht, als zur Bildung des Salzes K_2SO_3 nothwendig ist, was der Verfasser einer theilweisen Bildung von orthoschwefliger Säure zuschreiben möchte. Essigsäure und Oxalsäure neutralisiren in der Kälte wie in der Wärme die theoretische Alkalimenge; geringe Abweichungen finden sich bei Milchsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, die etwas zu viel, bei Buttersäure und Glutarsäure, die zu wenig Alkali verbrauchen. Grofse Abweichungen liegen bei Asparagin und Asparaginsäure vor. *Bs.*

Walther Roth. Ueber die Absorption des Stickoxyduls in wässerigen Lösungen verschieden dissociirter Stoffe [2]. — Während die Untersuchungen von Gordon (Zeitschr. physik. Chem. 18, 1) und Steiner (Wiedem. Ann. 52, 275) über die Absorption von Gasen durch Salzlösungen so gedeutet werden können (Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 18, 8), dafs die Erniedrigung des Absorptionscoëfficienten einer Lösung gegen den des reinen Wassers proportional ist der Anzahl der Grammmolekeln gelösten Stoffes in der Volumeinheit, erhoben zur $^2/_3$-Potenz, läfst sich nach Jahn thermodynamisch aus der Planck'schen Gleichgewichtsgleichung der Satz ableiten, dafs die molekulare Concentration eines Gases in gesättigter rein wässeriger Lösung und in den verdünnten Auflösungen einer indifferenten Substanz, bei gleicher Temperatur und gleichem Partialdruck des zu absorbirenden Gases, dieselbe sein mufs; dabei kann der gelöste Körper sowohl Elektrolyt wie Nichtelektrolyt sein, nur mufs die Lösung eine verdünnte sein, und es darf das Gas weder auf das Lösungsmittel noch auf den gelösten Körper chemisch einwirken; es mufs ferner das Molekulargewicht des Gases in der gasförmigen und in der flüssigen Phase dasselbe sein. Die Untersuchung des Verfassers sollte die Richtigkeit dieses

[1] Festschrift der techn. Hochsch. Braunschweig, S. 451—464; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 936. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 24, 114 151.

Satzes prüfen. Als Gas wurde Stickoxydul, als gelöste Substanzen wurden Harnstoff, Oxalsäure, Chlornatrium, Phosphorsäure und Glycerin verwendet; zur Untersuchung diente der von Timofejew beschriebene (Zeitschr. physik. Chem. **6**, 141) Ostwald'sche Apparat. Es zeigte sich, dafs unter den untersuchten Körpern die Elektrolyte sich scharf von den Nichtelektrolyten unterscheiden: der vollkommen undissociirte Harnstoff folgt genau dem Jahn'schen Satz, das vollkommen dissociirte Natriumchlorid schliefst sich der empirischen Regel von Gordon an; derselben Regel — wenn auch nicht so genau — folgt die weniger stark dissociirte Phosphorsäure; Glycerin und Oxalsäure zeigen — in verdünnten Lösungen — eine Uebereinstimmung mit der Theorie von Jahn; concentrirtere Lösungen von Glycerin zeigen Complicationen, die auf eine Abweichung von den Gasgesetzen zurückzuführen sind. *Br.*

A. Aignan und E. Dugas. Ueber die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten[1]. — Aignan und Dugas haben Versuche darüber angestellt, bei welchen Temperaturen Gemische von wasserhaltiger Essigsäure und von reinem Benzol homogen werden, wenn das Massenverhältnifs der beiden Componenten variirt wird. Sie fanden folgende Zahlen:

Essigsäure	30	40	50	60	70 ccm
Benzol	70	60	50	40	30 ccm
Temperatur	102	75	50	30	2,5°

Im Anschlufs hieran werfen sie die Frage auf, ob die entstehende homogene Flüssigkeit als Lösung von Essigsäure in Benzol oder als eine solche von Benzol in Essigsäure anzusehen sei. Eine Entscheidung glauben sie in folgenden Beobachtungen zu finden: 1. Werden Gemische von 30, 40, 50 Proc. Essigsäure erhitzt, so verschiebt die Trennungsfläche der beiden Schichten sich nach unten, die an Essigsäure reichere Flüssigkeit verschwindet somit, und die homogene Flüssigkeit ist als Auflösung von Essigsäure in Benzol zu betrachten. 2. Werden dagegen Gemenge von 60, 70 Proc. Essigsäure erwärmt, so rückt die Trennungsfläche nach oben, es entsteht nach ihrer Meinung deshalb also eine homogene Auflösung von Benzol in Essigsäure. Da heutzutage indessen wohl kaum noch ein Zweifel darüber bestehen dürfte, dafs beide Componenten einer Lösung durchaus gleichberechtigt sind und die Unterscheidung von Lösungsmittel und gelöster Substanz nur eine

[1]) Compt. rend. **125**, 498—500.

durchaus willkürliche ist, so scheint die ganze Fragestellung eigentlich überflüssig. Zum Schlusse wenden Aignan und Dugas sich gegen Alexejew, nach dessen Ansicht die Curve der Temperaturen des Homogenwerdens eine einzige Parabel bilden soll. Aignan und Dugas sind vielmehr der Meinung, dafs die Curve aus zwei gesonderten Aesten besteht, die sich in einem singulären Punkte schneiden. *R.*

H. Crompton. Die Theorie des osmotischen Druckes und die Hypothese der elektrolytischen Dissociation [1]). — Von Arrhenius [2]) wurde auf thermodynamischem Wege folgende Formel für den osmotischen Druck P in einer Lösung abgeleitet: $P = K.\frac{n}{N}\frac{T.d}{M}$, wo n die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes, N diejenige des Lösungsmittels, T die absolute Temperatur, d die Dichte der Lösung (oder bei verdünnten Lösungen auch des Lösungsmittels selbst), M das Molekulargewicht des Dampfes über der Lösung und K eine universelle Constante bezeichnet. Crompton nimmt für die Anzahl N nun die Zahl der Moleküle, welche in der Volumeinheit des Lösungsmittels vorhanden sind. Diese beträgt aber $N.M_1 = d$, wo M_1 das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels bezeichnet. Die Arrhenius'sche Formel wird demnach: $P = K.n.T.\frac{M_1}{M}$. Mit der von van 't Hoff abgeleiteten Beziehung, nach welcher der osmotische Druck der Anzahl der gelösten Moleküle proportional sein soll, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, fällt die Arrhenius-Crompton'sche Formel also nur zusammen, wenn $M_1 = M$ ist. Nach den Arbeiten von Guye, Ramsay und Shields und Anderen ist dies aber durchaus nicht immer der Fall. Sehr häufig ist das Flüssigkeitsmolekül x mal so grofs wie das einfache Gasmolekül desselben Stoffes. Auch der Dampf der Flüssigkeit kann unter Umständen aus polymerisirten („associirten") Molekularcomplexen bestehen, so dafs also in der Formel statt M_1 zu setzen wäre $x.M$, und statt M wäre $a.M$ einzuführen. Es wird dann $P = K.n.T.\frac{x}{a}$. Weiterhin liegt auch noch die Möglichkeit vor, dafs bei Berechnnng der Anzahl n ein Fehler begangen wird, wenn man voraussetzt, dafs die Moleküle des gelösten Stoffes in der Lösung der einfachen Formel entsprechen. Auch hier treten häufig Associationen ein, und es ist statt n zu setzen

[1]) Chem. Soc. J. 71, 925—946. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 3, 115.

$\frac{n}{x_1}$, wo x_1 der Associationsfactor, d. h. die Anzahl der zu einem Complex vereinigten Moleküle ist. Die vollständige Formel für den osmotischen Druck wird demnach: $P = K.n.T.\frac{x}{a.x_1}$. Mit der van 't Hoff'schen Beziehung wird sie identisch, nur wenn $\frac{x}{ax_1} = 1$ ist. Da van 't Hoff an Rohrzuckerlösungen sein Gesetz mit aller wünschenswerthen Schärfe bestätigen konnte, so muſs hier diese Bedingung erfüllt sein. Für Wasserdampf ist a nahezu $= 1$, x ist aber nach Ramsay und Shields von 1 für Wasser sehr verschieden, d. h. Wasser bildet in reinem Zustande (und daher wohl auch in verdünnten Lösungen) polymere Moleküle. Wenn nun die Annahme gemacht werden soll, daſs $x_1 = x$, so ist die Hypothese unabweislich, daſs auch Rohrzucker associirte Moleküle bildet, und zwar bei allen Concentrationen in genau der gleichen Weise wie das Wasser. Crompton hält dies für sehr wahrscheinlich, da alle hydroxylhaltigen Stoffe Neigung zur Association zeigen. Es ist somit von gröſster Wichtigkeit, die Associationsgrade der einzelnen Substanzen zu ermitteln. Die bisher bekannten Methoden sind von J. Traube[1]) zusammengestellt und besprochen worden. Nach den Ergebnissen derselben sind die flüssigen Kohlenwasserstoffe, deren Halogenderivate, die Aether, Ester, Aldehyde, Ketone und Säureanhydride gewöhnlich monomolekular, die Alkohole, Säuren, Oxime und Nitroderivate aber associirt. Crompton leitet eine neue Formel zur Bestimmung des Associationsgrades thermodynamisch ab. Es soll die Beziehung gelten: $\frac{rd}{T} = \text{const.}\ \frac{x}{a}$ ($r =$ Schmelzwärme pro Gramm Substanz), welche gewissermaſsen eine Anologie zur Regel von Trouton wäre, die bekanntlich lautet: $\frac{l.M}{T} = \text{const.}$ ($l =$ Verdampfungswärme, M Molekulargewicht des Dampfes), und da letzteres proportional der Dampfdichte D, auch $\frac{l.D}{T} = \text{const.}$ Die Gültigkeit seiner Gleichung prüft Crompton an einer Anzahl von Beispielen. Im „Allgemeinen", d. h. etwa in 60 Proc. der Fälle, trifft die Regel zu, in vielen Fällen aber versagt sie. Bei den monomolekularen Stoffen ist häufig $\frac{x}{a} < 1$, d. h. das

[1]) Ber. 30, 265; siehe diesen JB., S. 30.

Molekül im flüssigen Zustande ist kleiner als das Dampfmolekül. Auch auf eine Reihe chemischer Elemente hat Crompton die Beziehung angewandt. Von den Resultaten ist hier hervorzuheben, dafs Quecksilber im flüssigen Zustande theilweise Doppelmoleküle bildet, wie fast alle anderen Elemente. Für Phosphor und Schwefel, die sich im Dampfzustande bekanntlich stark associiren, ist $\frac{x}{a} < 1$. Auffallender Weise gilt dies auch für Natrium und Kalium, deren Dampf einatomig ist. Sie müssen im flüssigen Zustande also ein kleineres Molekulargewicht besitzen, als ihnen gewöhnlich zuertheilt wird. Dies stimmt übrigens mit Resultaten überein, die Ramsay[1]) durch Molekulargewichtsbestimmung von Na und K in flüssigem Quecksilber aus dessen Dampfspannungserniedrigung erhielt. Schliefslich zog Crompton auch anorganische Stoffe (Salze und Säuren) in das Bereich seiner Berechnungen. Soweit sie wasserfrei waren, blieb $\frac{x}{a}$ nahezu $= 1$ (PbJ_2 und $PbBr_2$). Für die wasserhaltigen Verbindungen ergab sich starke Association im geschmolzenen Zustande. Der osmotische Druck steht nach den Ableitungen von van 't Hoff und Anderen in directer Beziehung zu der Gefrierpunktsdepression. Auch hier mufs also die Crompton'sche Correction in Anwendung gebracht werden, und statt der (normalen) molekularen Gefrierpunktsdepression E ist durchweg zu setzen $E\,\frac{x}{a x_1}$. Crompton discutirt im Einzelnen die hier möglichen vier Fälle. 1. Lösungsmittel und Gelöstes sind monomolekular, dann ist $\frac{x}{a} = 1$ $x_1 = 1$, die beobachtete Depression mufs also der normalen entsprechen. Bei den Lösungen von Kohlenwasserstoffen in Benzol, Naphtalin u. s. w. ist dies auch thatsächlich der Fall. 2. Das Lösungsmittel ist monomolekular, das Gelöste associirt, also $\frac{x_1}{a} = 1$ $x_1 > 1$. Die molekulare Depression ist hier zu klein, nimmt aber mit steigender Verdünnung bis zum normalen Werthe zu, weil die Association dann abnimmt. Hierher gehören die Lösungen von Alkoholen und Säuren in Benzol u. s. w. 3. Das Lösungsmittel ist associirt (Wasser), das Gelöste ist monomolekular (Aether, Aethylacetat). Hier ist $\frac{x}{a_1} > 1$ $x_1 = 1$. Die hierher gehörigen Lösungen sind selten, weil die monomolekularen

[1]) Phil. Trans. 55, 521.

Stoffe sich nur schwer in Wasser lösen. Die molekulare Depression mufs hier zu grofs ausfallen. Dies ist aber nicht der Fall, und Crompton bringt folgende Erklärung dieser Discrepanz. Die monomolekularen Flüssigkeiten sollen leicht flüchtig sein im Gegensatz zu den associirten. [Der Siedepunkt der nach Crompton's Angabe monomolekularen Flüssigkeit (wo $\frac{x}{a} \gtreqless 1$) beträgt im Durchschnitt 39,3°, derjenige der associirten aber 44,3°; d. Ref.] Wenn nun die gelöste Substanz beim Gefrierpunkt eine merkliche Dampfspannung besitzt, so kann, wie Crompton behauptet, das Eis des Lösungsmittels allein nicht mit der Lösung im Gleichgewicht stehen, es mufs vielmehr das Gelöste mit dem Eis ausfrieren. Hierdurch wäre dann allerdings eine Erhöhung der Gefriertemperatur bedingt. Nach eigenen Versuchen von Crompton soll das Eis aus Lösungen von Aether oder Alkohol in Wasser diese Stoffe in grofser Menge enthalten [mechanische Einschlüsse?], auch führt er eine Reihe von Zahlen an, die aus den Resultaten verschiedener Beobachter in der Absicht herausgegriffen sind, nachzuweisen, dafs von zwei gelösten Substanzen im gleichen Lösungsmittel stets die weniger flüchtige die höhere Molekulardepression ergiebt. 4. Wenn Gelöstes und Lösungsmittel associirt sind, so wird $\frac{x}{a} > 1$ $x_1 > 1$, und unter Umständen heben sich beide Factoren auf, so dafs die Depression normal wird (Wasser in Essigsäure, Rohrzucker in Wasser). Meist jedoch ist $\frac{x}{a} > x_1$, dann ist die Depression zu grofs (Elektrolyte in Wasser) und nimmt in grofser Verdünnung noch zu, weil hier x_1 sich vermindert. Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ist nach dieser Anschauungsweise allerdings nicht mehr nöthig zur Erklärung der anomalen Gefrierpunktserniedrigungen in den Lösungen der Elektrolyte. In ähnlicher Weise sucht Crompton dann auch die Aenderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung aus der Veränderung der Associationsgrade zu erklären. Die von Nernst[1]) beobachtete und theoretisch begründete Thatsache, dafs ein Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft eines Lösungsmittels und der Dielektricitätsconstante desselben besteht, führt Crompton zu dem Schlusse, dafs der Associationsgrad dieser Constanten proportional sei und zwar soll die Gleichung gelten $K = 2{,}6\, D . x^3$, wo K die Dielektricitätsconstante, D die Dichte des Lösungs-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 628.

mittels bezeichnet. Eine zum Beweis dieser empirischen Beziehung durchgeführte Berechnung der Gröſse x für eine Reihe von Substanzen liefert ungefähr stimmende Resultate. *R.*

Holland Crompton. Der Einfluſs der Molekularassociation auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes und den osmotischen Druck von Lösungen[1]). — Crompton leitet auf Grund einiger bekannter thermodynamischer Beziehungen sowie einer von ihm selbst aufgestellten Gleichung die Formel ab: $\frac{E}{DT} = 0{,}2 \frac{a}{x}$, wo E die nach Raoult'scher Methode gemessene Gefrierpunktsdepression, D die Dichte des Lösungsmittels, T dessen Gefrierpunkt, x der Associationsfactor der Flüssigkeit, a derjenige des Dampfes ist. Um die Richtigkeit der Formel an den experimentellen Thatsachen zu prüfen, stellt er einen Vergleich zwischen „monomolekularen" Flüssigkeiten an und solchen, die associirte Moleküle enthalten. Für die ersteren muſs $\frac{x}{a} = 1$ sein, da $x = 1$ und da im Dampfe wahrscheinlich auch keine Doppelmoleküle existiren, folglich auch $a = 1$ wird. Weil Crompton noch keine Methoden bekannt sind, über die Molekulargröſse der Flüssigkeiten zu entscheiden, nimmt er die hydroxylhaltigen Substanzen durchweg als associirt an, die anderen fast alle als monomolekular. Für eine Reihe monomolekularer Verbindungen wird aus den Daten für E, D und T der Quotient $\frac{x}{a}$ berechnet. Er schwankt etwa zwischen 1,19 und 0,81. Die associirten Verbindungen müssen, da x ja gröſser als 1 ist und Crompton annimmt, daſs a in den meisten Fällen der Einheit entspricht, Quotienten $\frac{x}{a}$ liefern, die gröſser als 1 sind. Thatsächlich erfüllen aber nur einige diese Bedingung, für die anderen liegt der Werth unter der Einheit. Trotzdem schlieſst er aus der gegebenen Tabelle, „daſs eine Bestätigung der Voraussetzungen erreicht ist". Da nun aber eine groſse Anzahl von „associirten" Stoffen unzweifelhaft zu kleine Zahlen für x ergeben, so schlieſst Crompton weiter, daſs auch bei associirten Verbindungen dies das Normale ist und daſs die Verbindungen, wo $x > 1$ ist, als Ausnahmen angesehen werden müssen. Um diese Ausnahmen zu erklären, muſs eine neue Hypothese gemacht werden, und diese findet Crompton darin, daſs „es wohl eine allgemeine Regel zu sein scheint, daſs mono-

[1]) Ber. 30, 2720—2725.

molekulare Verbindungen sich in monomolekularen Lösungsmitteln lösen und associirte Verbindungen in associirten Lösungsmitteln und dafs Lösungen von Körpern der einen Classe in denen der anderen zu den Ausnahmen gehören". Ein Blick auf die beiden von Crompton gegebenen Tabellen dürfte freilich lehren, dafs diese Ausnahmen nicht nur recht zahlreich sind, sondern auch in diesem Falle vielleicht wieder als Regel hingestellt werden müfsten. Wenn zugegeben wird, dafs die kryoskopische Beschaffenheit von Lösungen also durch den Associationsgrad beeinflufst wird, so ist es „nicht unwahrscheinlich", dafs auch der osmotische Druck dadurch analoge Veränderungen erleidet. Die van 't Hoff'sche Gleichung $PV = RT$ wird von Crompton demnach umgeändert in $PV = RT\frac{x}{a}$, wenn das Lösungsmittel associirt ist. Er folgert mittelst eines Kreisprocesses hieraus, dafs $\frac{rD}{T} = \text{const.} \frac{x}{a}$ sein mufs, eine zahlenmäfsige Prüfung der Beziehung wird freilich nicht erbracht. Betreffs einiger Resultate, die dieses modificirte Gesetz für die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ergiebt, verweist Crompton auf Betrachtungen, die er an anderer Stelle [1]) gegeben hat. *R.*

J. Traube. Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation [2]). — Traube giebt zunächst eine Uebersicht über die bisherigen Theorien und Erklärungsversuche für den osmotischen Druck. Er selbst fafst denselben auf als einen Minderdruck des Wassers in der Lösung, welcher von einer Anziehung zwischen Wasser und gelöster Substanz herrührt. Geführt wurde er zu dieser Auffassung durch die Beobachtung, dafs die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Auflösung in Wasser hervorruft, nur der Concentration proportional ist und unabhängig bleibt von der Natur des Stoffes. Traube nimmt daher an, dafs eine gewisse Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des Gelösten besteht, die sich in der Herstellung fortwährend wechselnder Bindungen zwischen den Molekülen äufsert. Aus dem oben angeführten Satze würde dann folgen, dafs die Zahl der Wassertheilchen, die mit 1 Mol. der gelösten Substanz in Verbindung treten, bei allen Nichtelektrolyten gleich, und zwar = 1 ist. Für Elektrolyte ist sie gröfser und wächst mit dem Grade der Ionisation. Der osmotische Druck würde dann in folgender Weise zu Stande kommen. Nehmen wir an, Wasser und eine Zuckerlösung z. B. seien durch eine semipermeable Wand ge-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 925; siehe d. JB., S. 44. — [2]) Ann. Phys. [2] 62, 490—506.

trennt. Die Wassermoleküle suchen dieselbe von beiden Seiten aus mit einem gewissen Drucke zu durchdringen, auf der Seite der Zuckerlösung ist dieser Druck aber um einen gewissen Betrag schwächer, weil die Zuckermoleküle das Wasser anziehen und zurückhalten, und zwar um so mehr, je concentrirter die Zuckerlösung ist. Es ergiebt sich hieraus in einfachster Weise ein Verhältnifs zwischen der Concentration und der Druckverminderung im Wasser, die als osmotischer Druck zur Geltung kommt, das van't Hoff'sche Gesetz. Die genauere Form dieses Gesetzes ist auf Grund der vorliegenden Anschauungen zuerst von Poynting abgeleitet worden. Den Einwand, dafs die Associirung doch gewissermafsen eine Hydratbildung sei und dafs andererseits keinerlei Zusammenhang zwischen den wirklichen Hydraten und den Ionisationsvorgängen zu erkennen sei, sucht Traube durch eine freilich etwas gezwungene Unterscheidung zwischen labilen und stabilen Hydraten zurückzuweisen. Für die Ableitung der Gesetze des osmotischen Druckes ist es bekanntlich ganz ohne Belang, wie man sich das Zustandekommen desselben vorstellt. Anders ist es freilich, wenn es sich um Anwendungen dieser Gesetze handelt, und dabei kommt man dann, wie Traube weiterhin darzulegen sucht, mit den gewöhnlich vertretenen Anschauungen häufig zu Widersprüchen und Unwahrscheinlichkeiten. So werden z. B. die Unregelmäfsigkeiten, welche man bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung von Stoffen, wie Alkohol, Eisessig und Phenol, in Benzol beobachtet, gewöhnlich durch die Annahme erklärt, dafs diese Stoffe im Benzol Doppelmoleküle bilden. Dies soll aber nach Traube mit den Resultaten anderer Arten der Molekulargewichtsbestimmungen in Widerspruch stehen. Nach Traube's Ansicht ist die Zusammenlagerung der Alkoholmoleküle vielmehr dadurch zu erklären, dafs die Benzolmoleküle mehrere — bis zu sechs — Alkoholmoleküle an sich zu binden vermögen. Auch die auf kryoskopischem Wege bestimmten colossalen Werthe für die Molekulargewichte der Colloidsubstanzen hält Traube für wenig wahrscheinlich. Er ist der Meinung, dafs diese Stoffe nur eine geringe Anziehung auf die Wassermoleküle ausüben und dafs somit keine merkenswerthe Association und deshalb auch kein osmotischer Druck zu Stande kommen kann. Der von Menschutkin und Anderen beobachtete erhebliche Einflufs des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reactionen weist nach Traube ebenfalls auf einen Zusammenhang zwischen der Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle und der Association hin. Lösungsmittel mit grofser associirender

Kraft, wie Wasser, machen daher einen beschleunigenden Einflufs auf die Umsetzung der gelösten Stoffe geltend. Dafs Wasser ein starkes Associationsvermögen besitzt, soll auch die bekannte Thatsache erklären, dafs es in so erheblichem Mafse Doppelmoleküle und noch gröfsere Aggregate zu bilden vermag. Im Anschlufs hieran erörtert Traube die Frage, ob bei der Berechnung der Molekularconcentration die Rechnungsweise von Arrhenius, der die Molekülzahl im Liter der Lösung, oder diejenige von Raoult, der die Molekülzahl im Liter Wasser angiebt, vorzuziehen sei. Er entscheidet sich für die letztere und führt auch dafür besonders noch die Thatsache an, dafs die Gefrierpunktscurven verwandter Substanzen dann weit regelmäfsiger und übereinstimmender werden, wie besonders von Abegg gezeigt worden ist. Weiterhin versucht Traube die Erscheinungen der elektrolytischen Stromleitung mit seiner Theorie in Einklang zu bringen, indem er die Anschauungsweise von Arrhenius verläfst und zu den älteren Hypothesen von Clausius und Williamson zurückkehrt. Im Verlaufe dieser Discussion weist Traube auf eine grofse Zahl vermeintlicher schwacher Seiten hin, welche die Arrhenius'sche Theorie zur Zeit noch aufweist. So bliebe die Frage offen, warum die Ionen oft nicht durch Membranen hindurch diffundiren können, welche den weit gröfseren Wassermolekülen den Durchtritt gestatten, ferner die Fragen, wie die negativen Dissociationswärmen zu erklären sind, warum die Kaliionen nicht wie die Kaliatome Wasser zersetzen, warum die entgegengesetzten enormen Ionenladungen keine Vereinigung der Ionen herbeizuführen vermögen, woher diese Ladungen kommen, weshalb die geschmolzenen Salze und sogar einige feste Körper elektrolytisches Leitvermögen besitzen. Alle diese Schwierigkeiten soll die Traube'sche Theorie vermeiden. Das Chlornatriummolekül ist in wässeriger Lösung nach seiner Ansicht nicht in zwei Ionen gespalten. Dafs es die doppelte Lösungscontraction und den doppelten osmotischen Druck hervorruft wie 1 Mol. Zucker, soll daher rühren, dafs 1 Mol. NaCl eben nicht wie Zucker 1, sondern 2 Mol. Wasser zu binden vermag. Das Wasser lockert freilich dabei die Bindung der beiden Ionen im NaCl-Molekül, ohne sie jedoch vollständig zu trennen, und dadurch wird der Austausch der elektrisch geladenen Ionen möglich, den schon Clausius und Williamson als Ursache der elektrolytischen Leitung ansahen. Traube giebt nun weiterhin auch die Möglichkeit zu, dafs mitunter eine vollständige Trennung beider Ionen eintritt, dafs jedes Ion von dem einen der beiden associirten

Wassermoleküle dabei gebunden wird und dafs erst nach einiger Zeit eine paarweise Wiedervereinigung je eines Anions und Kations erfolgt. Die Zeitdauer der Trennung ist dabei länger als die des Vereinigtseins, und so kommt schliefslich eine elektrolytische Dissociation zu Stande, die aber nach Traube's Ansicht von der Arrhenius'schen Vorstellung weit abweicht. Worin die Abweichung besteht, führt er freilich nicht näher aus. Die Nernst'sche Formel zur Berechnung von elektromotorischen Kräften hofft Traube auch noch mit seinen Anschauungen in Einklang bringen zu können. Einen Weg hierzu deutet er nur in sehr allgemeinen Zügen an. *R.*

H. Jahn. Association oder Dissociation. Erwiderung an Herrn Holland Crompton und Herrn Isidor Traube[1]). — Jahn unterzieht die Argumente einer Kritik, welche von den Gegnern der Dissociationshypothese gegen deren thermodynamische Grundlagen vorgebracht sind und weist nach, dafs die an ihre Stelle gesetzte Associationstheorie auf unmöglichen Voraussetzungen beruht und zu unrichtigen Folgerungen führt. Von Arrhenius wurde auf Grund des Raoult'schen Gesetzes die Beziehung aufgestellt: $\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0}$, wo n_1 und n die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels bezeichnen, p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p den der Lösung. Führt man den osmotischen Druck P ein, so wird die Formel: $\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT}\frac{m_0'}{m_0}$, wo V das Molekularvolumen des Lösungsmittels, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, m_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels im flüssigen, m_0' dasselbe im dampfförmigen Zustande bedeutet. Crompton hatte darauf hingewiesen[2]), dafs die von van't Hoff und Planck gegebene Formel $\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT}$ demnach nur gelten könne, wenn $\frac{m_0}{m_0'} = 1$, also $m_0 = m_0'$ sei, was für Wasser z. B. sicher nicht zutrifft. Dieser Einwand ist indessen, wie Jahn zeigt, leicht zu entkräften. Der thermodynamisch streng zu beweisende Vertheilungssatz lehrt nämlich, dafs für jedes Lösungsmittel der Quotient $\frac{m_0}{m_0'}$ constant sein mufs. Die Formeln von Arrhenius und von van't Hoff sind also bis auf einen constanten Factor identisch und von dem Molekularzustande des Lösungsmittels in keiner Weise abhängig. Eine Folge dieses

[1]) Ber. 30, 2982—2983. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 325.

letzteren Umstandes ist auch, dafs die auf dieser Beziehung beruhende Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktsdepression nicht von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels beeinflufst wird. Weiterhin wendet Jahn sich gegen die von Poynting abgeleitete Grundgleichung der Associationstheorie. Wenn in der Raumeinheit des Lösungsmittels N Moleküle desselben vorhanden sind, so ist die Spannung p_0 des gesättigten Dampfes der Anzahl N proportional, also $p_0 = \alpha N$. In einer verdünnten Lösung, die n Moleküle einer gelösten nicht flüchtigen Substanz enthält, soll nun nach Annahme Poynting's jedes dieser n Moleküle mit a Molekülen des Lösungsmittels associirt sein. Es wären also nur noch $(N - an)$ Moleküle des Lösungsmittels frei und der Dampfdruck p wäre $= \alpha(N - an)$. Demnach ergiebt sich die Beziehung $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{an}{N}$, im Gegensatz zu der thermodynamisch abgeleiteten Formel $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$. Für Nichtelektrolyte ist die letztere nun aber experimentell ausgezeichnet bestätigt worden und Poynting ist somit zu der Annahme gezwungen, dafs jedes Molekül jedes Nichtelektrolyten in jedem Lösungsmittel ein Molekül des letzteren associirt. Für die Elektrolyte beträgt die relative Dampfspannungserniedrigung $\frac{p_0 - p}{p_0}$ das Doppelte oder Dreifache der nach der Molekülzahl n zu erwartenden. Hier mufs also $a = 2$ oder 3 sein. In einer Kochsalzlösung bilden die elektrolytisch leitenden Moleküle demnach das Hydrat $NaCl.2H_2O$, die nicht leitenden das Hydrat $NaCl.H_2O$. Warum die eine Art von Molekülen die Elektricität leitet, die andere aber nicht, warum ferner zwischen verschieden concentrirten Lösungen der einen Potentialdifferenzen entstehen, zwischen denen der anderen aber nicht, und viele ähnliche Fragen bleiben durch die Poynting-Traube'schen Annahmen unerklärt. Jahn weist zunächst nach, dafs die Poynting'sche Formel an sich unrichtig ist. Der Factor a ist so zu sagen die Verdampfungstendenz des Lösungsmittels und mufs von Druck und Temperatur sehr stark abhängig sein. Man mufs also, wenn für das reine Lösungsmittel $p_0 = \alpha N$ ist, für die verdünnte Lösung dem Factor einen anderen Werth zulegen und schreiben: $p = \alpha' \, (N - an)$. Die Dampfdruckformel würde dann: $\frac{p}{p_0} = \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{(N - an)}{N}$, und damit sie mit der Poynting'schen Formel zusammenfällt, wären neue, von vornherein unerfüllbare Annahmen für α' und α zu

machen. Trotzdem der Associationstheorie hierdurch der Boden schon völlig entzogen ist, prüft Jahn doch noch die Consequenzen, zu denen die thermodynamisch streng bewiesene Grundgleichung von van 't Hoff-Arrhenius $\frac{p_0 - p}{p} = K\frac{n_1}{n}$ mit Berücksichtigung der Associationshypothese führen würde. Wie bereits erwähnt wurde, giebt diese Gleichung die bei Lösungen von Nichtelektrolyten beobachteten Dampfspannungserniedrigungen in völlig befriedigender Weise wieder. Die bei Elektrolyten beobachteten Depressionen sind indessen zu grofs; bei verdünnten Natriumchloridlösungen erreichen sie nahe den doppelten Werth. Dies kann seinen Grund darin haben, dafs n_1 um seinen eigenen Werth zunimmt oder dafs n um die Hälfte abnimmt. Wenn sich nun nach Poynting-Traube die n_1 Moleküle der gelösten Substanz mit a Molekülen des Lösungsmittels associiren, so bleibt ihre Anzahl unverändert, die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels wird aber verringert. Wie leicht einzusehen, ergiebt sich also die Forderung, dafs die Natriumchloridmoleküle etwa die Hälfte des vorhandenen Wassers associiren und zwar in jeder beliebigen verdünnten Lösung. Jahn berechnet, dafs in der $^1/_{100}$-normalen Natriumchloridlösung die leitenden Moleküle dann die Zusammensetzung $NaCl + 2800\,H_2O$, in der $^1/_{1000}$-normalen $NaCl + 28000\,H_2O$ haben müfsten u. s. w. Die Unmöglichkeit dieser Annahme springt in die Augen. Als ein anderes nothwendiges Resultat der Associationshypothese weist Jahn ferner nach, dafs die molekulare Leitfähigkeit von der Concentration unabhängig sein würde, was zu den experimentellen Erfahrungen im krassesten Widerspruch steht. Es bleibt also nichts übrig, als die Ursache der anomalen Dampfdruckerniedrigung darin zu suchen, dafs n_1 bei den Elektrolyten durch den Zerfall der Moleküle in Ionen vergröfsert wird. Jeder Angriff gegen diese Hypothese richtet sich im Grunde gegen die Hauptsätze der Thermodynamik, denn aufser diesen ist bei der Ableitung der van 't Hoff-Arrhenius'schen Gleichung nur die Annahme herangezogen, dafs die Lösung verdünnt ist, d. h. n_1 klein gegen n bleibt. So lange die beiden Hauptsätze nicht in Zweifel gezogen werden können, spricht Jahn also der Associationstheorie jegliche Berechtigung ab. *R.*

J. G. Mac-Gregor. Ueber den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und dem Ionisationszustande wässeriger Lösungen [1]). — Die Dissociationstheorie nimmt bekannt-

[1]) Phil. Mag. [5] **43**, 46—55, 99—109.

lich an, daſs die Salze in wässerigen Lösungen bis zu einem gewissen Bruchtheile in ihre Ionen zerfallen. Da nun letztere von den unzersetzten Molekülen sich in verschiedener Hinsicht wesentlich unterscheiden, so liegt der Schluſs nahe, daſs die zerfallenen Moleküle die Eigenschaften wässeriger Lösungen in anderer Weise beeinflussen als die unzersetzten. Mac-Gregor stellt auf Grund dieser Betrachtung die Formel auf: $P = P_w + K(1-\alpha)n + l.\alpha.n$, wo P eine beliebige physikalische Eigenschaft der Lösung, P_w dieselbe Eigenschaft des reinen Wassers, n die molekulare Salzconcentration, α den Dissociationsgrad des Salzes, k und l zwei Constanten bezeichnet, die von verschiedenen Factoren (Druck, Temperatur, Art des Lösungsmittels und Salzes u. s. w.) abhängen, von der Concentration jedoch unabhängig sind. Um die Formel zu prüfen, führte Mac-Gregor die entsprechenden Rechnungen für zwei einfache Fälle (Natriumchlorid und Kaliumchlorid) durch. Der Dissociationsgrad wurde aus den von Kohlrausch und Grotrian [1]) gemessenen elektrolytischen Leitfähigkeiten der Lösungen berechnet. Die untersuchten physikalischen Eigenschaften waren die Dichte, Wärmeausdehnung und das optische Brechungsvermögen, wo entsprechende Beobachtungen für verschieden concentrirte Salzlösungen von Bender [2]) vorlagen, die Zähigkeit, wo die Messungen von Brückner [3]), und die Oberflächenspannung, wo die Messungen von Rother [4]) benutzt werden konnten. Die Constanten k und l wurden in jedem Falle durch Einsetzen der für einige Concentrationen gültigen Werthe ermittelt. Wurde dann P für die übrigen Concentrationen umgekehrt berechnet, so ergab sich durchweg eine gute Uebereinstimmung mit dem Experiment. Die Gültigkeit der Formel ist also damit erwiesen. Die beim Natriumchlorid für k und l gefundenen Werthe sollen hier mitgetheilt werden, die entsprechenden Werthe beim KCl weichen nur wenig von denselben ab. Es war für folgende Eigenschaften:

Dichte	$k = + 0{,}030841$	$l = + 0{,}045079$
Thermische Ausdehnung . .	$= - 0{,}0001445$	$= + 0{,}0007658$
Zähigkeit	$= + 0{,}002347$	$= + 0{,}0001504$
Oberflächenspannung . . .	$= + 0{,}20574$	$= + 0{,}11001$
Brechungsvermögen	$= + 0{,}006318$	$= + 0{,}011713$

Mac-Gregor bemerkt hierzu Folgendes: 1. Der Einfluſs der undissociirten Moleküle (k) und derjenige der Ionen (l) auf die Dichte der Salzlösungen sind fast genau gleich. 2. Die Moleküle

---

[1]) Ann. Phys. [2] 6, 37; 26, 192. — [2]) Daselbst 22, 184. — [3]) Daselbst 42, 293. — [4]) Daselbst 21, 576.

vermindern die Wärmeausdehnung, die Ionen vermehren sie dagegen, und zwar in weit höherem Maſse. 3. Auf die Zähigkeit haben die Moleküle einen vergröſsernden Einfluſs; der Einfluſs der Ionen ist weit geringer und zwar bald positiv (NaCl), bald negativ (KCl). Die Ansicht von Arrhenius, daſs durch die Dissociation die Zähigkeit stets vermindert wird, scheint also nicht durchweg bestätigt zu werden, wenigstens nicht für einigermaſsen concentrirte Lösungen. 4. Die Oberflächenspannung wird doppelt so stark durch die Moleküle beeinfluſst wie durch die Ionen. 5. Beim optischen Brechungsvermögen ist das Umgekehrte der Fall. Weiterhin geht Mac-Gregor über zur Betrachtung gemischter Salzlösungen. Die oben erwähnte Formel bedarf hier natürlich einer entsprechenden Erweiterung, auch ist der Dissociationsbeeinflussung durch den Zusatz gleichioniger Elektrolyte Rechnung zu tragen. Die hiernach modificirte Formel wird an den experimentell gefundenen Resultaten für gemischte Lösungen von KCl und NaCl geprüft und bestätigt sich dabei gut. Wenn zwei verschiedene Salzlösungen zum Theil dieselben Ionen enthalten, so werden auch ihre physikalischen Eigenschaften sich entsprechen. Mac-Gregor führt hierauf die von vielen Beobachtern bemerkten Uebereinstimmungen im Charakter der Lösungen zurück. Zum Schluſs wird die Frage discutirt, in welcher Weise es möglich wäre, die specifischen Wirkungen des Anions und des Kations, die in der Constante l zusammen ihren Ausdruck finden, von einander zu trennen. *R.*

G. Carrara. Sulla dissociazione elettrolitica dell'alcool metilico e dell'aqua in esso disciolta[1]. — Der Autor faſst die Ergebnisse seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: Der Methylalkohol ist in seine Ionen dissociirt. Diese Dissociation ist von derselben Gröſsenordnung wie die des Wassers und wird durch Zusatz eines Nicht-Elektrolyten verringert. Der Methylalkohol scheint ein wenig stärker dissociirt zu sein als das Wasser. Wasser ist in methylalkoholischer Lösung dissociirt und in sehr verdünnten Lösungen ist die Concentration der Ionen proportional der Quadratwurzel aus der Gesammtconcentration des Wassers. Die Gröſse der Dissociation von sehr wenig Wasser in Methylalkohol ist gröſser als die von Wasser in Wasser; die entgegengesetzte Thatsache, die man bei Aethylalkohol beobachtet, rührt wahrscheinlich von dem geringeren Ionisationsbestreben des Aethylalkohols her. *Hz.*

[1] Gazz. chim. ital. 27, I, 422—440.

A. Wohl. Das Gesetz der Contraction beim Lösen von Zucker in Wasser[1]). — Die Frage nach der Gesetzmäfsigkeit, welche zwischen dem Gehalt wässeriger Lösungen und ihrem specifischen Gewichte besteht, ist bereits vielfach untersucht, aber bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschlufs gebracht worden. Die sehr ausgedehnten Messungen von Mendelejeff für die wässerigen Lösungen von Schwefelsäure und von Alkohol hatten zwar zur Aufstellung von empirischen Gleichungen geführt, doch mufsten für die einzelnen Concentrationsintervalle den Constanten wechselnde Werthe zuertheilt werden. Mendelejeff erklärt dies aus der Bildung von Hydraten mit verschiedenem Wassergehalte, andere nahmen Einflüsse der elektrolytischen Dissociation (bei Schwefelsäure) oder der fortschreitenden Molekularassociation (beim Alkohol) an. Wohl hält es für das Aussichtsreichste, mit solchen Stoffen zunächst zu beginnen, die beide Complicationen nicht zeigen, wie also z. B. Rohrzucker. Für diesen ist auch gerade in letzter Zeit sehr werthvolles experimentelles Material durch Scheibler beigebracht worden, der die specifischen Gewichte von Zuckerlösungen bis auf die vierte Decimale bestimmte. Die specifischen Gewichte sind an und für sich nun aber ungeeignet, die Beziehungen zum Procentgehalt hervortreten zu lassen; es ist zweckmäfsiger, mit den reciproken Werthen derselben, $v = \frac{1}{s}$, d. h. dem specifischen Volumen, zu rechnen. Bezeichnet im gleichen Sinne s_1 das specifische Gewicht des Zuckers in der Lösung, so ist $v_1 = \frac{1}{s_1}$ das specifische Volumen desselben, und für eine Lösung vom Gehalte x ist $x v_1$ das Volumen, das von dem in 1 g enthaltenen Zucker erfüllt wird. Das in 1 g Lösung enthaltene Wasser nimmt das Volumen $(1 - x)$ ein; wäre also das Gesammtvolumen additiv aus beiden Componenten zusammengesetzt, so wäre $V = x v_1 + (1 - x)$ das specifische Volumen der Lösung. Das thatsächlich beobachtete Volumen v weicht aber davon ab, und zwar ist es bald gröfser, bald kleiner, so dafs von vornherein das Zusammenwirken mehrerer Ursachen plausibel wird. Wohl nimmt an, dafs hier zwei in Frage kommen, die Contraction beim Vermischen und die Dilatation des Zuckers beim Uebergange in den flüssigen Zustand. Die Auswerthung der letzteren Gröfse, d. h. die Bestimmung des dem flüssigen Zucker zukommenden specifischen Volumens, hat er in folgender Weise

[1]) Ber. 30, 455—460.

ausgeführt. Von Scheibler ist auf Grund einer empirisch aufgestellten Gleichung die Dichte einer 100 proc. Zuckerlösung, wo also $x = 1$ ist, extrapolirt worden zu $s_1 = 1{,}56165$. Dieser Werth entspricht dem flüssigen Rohrzucker, während für den festen ist $s = 1{,}582$. Man hat also $v_1 = \frac{1}{s_1} = 0{,}64035$ einzusetzen. Damit wird: $dv = V - v = xv_1 + (1 - x) - v = (1 - 0{,}35965\, x - v)$. Den zweiten Factor, die Volumcontraction beim Vermischen, setzt Wohl auf Grund folgender Ueberlegung in Rechnung: Der Zustand eines Systems wird bedingt durch das Gleichgewicht zwischen der Gravitationswirkung der einzelnen Atome auf einander und dem Binnendruck des Aethers für die betreffende Temperatur. Werden zwei solche Systeme bei constanter Temperatur gemengt, so kommt als neue Wirkung die Gravitation zwischen den Atomen des einen und des andern Systems hinzu. Es mufs also, damit wieder Gleichgewicht eintritt, proportional der Gravitationswirkung der verschiedenartigen Atome auf einander der Binnendruck wachsen und demnach im gleichen Verhältnifs das Volumen abnehmen. Die Gravitationswirkung gemengter Massen auf einander erfolgt in erster Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz, ist also proportional dem Producte der räumlichen Concentrationen. Die Contractionswirkung dv, bezogen auf die Raumeinheit, ist daher proportional dem Product $\frac{x}{V}$, d. i. dem in der Raumeinheit enthaltenen Antheil an Zucker, und $\frac{1-x}{V}$ dem darin enthaltenen Wasser, oder wenn α der Proportionalitätsfactor ist:

$$\frac{dv}{V} = \frac{\alpha . x . (1-x)}{V^2}.$$

Werden die Zahlenwerthe für dv und V aus den Scheibler'schen Tabellen entnommen und hier eingeführt, so ist α zu berechnen. Bei verschiedenen Zuckergehalten schwankt α natürlich (von $100\alpha = 0{,}300$ bis $0{,}290$). Im Mittel ist aber $\alpha = 0{,}00303$. Die Abweichungen fallen dann in die Fehlergrenzen, die bei der Bestimmung des specifischen Volums einzuhalten sind. Wenn dieser Werth für α angenommen wird, so stellt sich dar: $dv = 0{,}00303 \frac{x(1-x)}{1-\sigma x}$, wo $\sigma = 0{,}36965 = 1 - \frac{1}{s}$ (s specifisches Gewicht des flüssigen Zuckers), und es wird schliefslich

das specifische Gewicht der Zuckerlösung in befriedigender Uebereinstimmung mit der Scheibler'schen Tabelle:

$$s = \frac{(1-\sigma x)}{(1-\sigma x)^2 - 0{,}00303\, x(1-x)}.$$

R.

U. Schiff und U. Monsacchi. Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen und bei Natriumhyposulfit[1]). — Während die Salze sonst im Allgemeinen sich in Wasser unter mehr oder minder starker Contraction lösen, ist seit längerer Zeit bekannt, dafs einige Ammoniumsalze und Natriumhyposulfit dabei im Gegentheil eine Volumvermehrung erfahren. Um eine Erklärung für dieses besondere Verhalten der erwähnten Salze zu gewinnen, stellten Schiff und Monsacchi eine Reihe diesbezüglicher Versuche an. Die Untersuchungsmethode war einfach die, dafs bei derselben Temperatur das Volumen des Salzes in einem Pyknometer, sowie die Dichte (und mithin das Volumen) der Lösung bestimmt wurden. Mit letzterer wurde dann die Summe der Volumina beider Componenten (Salz und Wasser) verglichen. Am eingehendsten wurden die Verhältnisse beim Ammoniumnitrat untersucht. Das dabei benutzte Präparat hatte den Schmelzpunkt 166 bis 167° und die Dichte $D^{23^0}_{4^0} = 1{,}6973$ (Mittelwerth). Die Volumverhältnisse bei der Auflösung in Wasser ergeben sich aus folgender Tabelle, die wohl ohne Commentar verständlich ist.

Salzgehalt in Proc.	Volum von 100 g Lösung	Volum der Componenten	Differenz (Ausdehnung)	Ausdehnung auf 100 Volumina
63	77,1878	74,2082	2,9796	4,0152
42	84,5479	82,8297	1,7182	2,0741
28	89,4842	88,6725	0,8117	0,9154
21	92,0815	91,5664	0,5151	0,5625
14	94,7000	94,4583	0,2417	0,2569
7	97,4673	97,3511	0,1162	0,1193
4	98,7103	98,5334	0,1764	0,1790

Die Lösung von Ammoniumnitrat in Wasser ist also mit einer bedeutenden Volumzunahme verbunden. Die Ausdehnung verläuft der procentischen Zunahme des Salzgehaltes nahezu proportional, jedoch ist hervorzuheben, dafs sie bei 7 Proc. ein

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 117—143; Zeitschr. physik. Chem. 21, 277—296.

Minimum erreicht und bei weiterer Verdünnung wieder ansteigt. Den Grund der Volumvermehrung in der Ionisation des Ammoniumnitrats zu suchen, ist nicht angängig, weil die Dilatation stärker zunimmt als der Salzgehalt, der Dissociationsgrad sonach mit der Concentration gröfser werden müfste. Die Zunahme der Ausdehnung jenseits des Minimums (von 7 bis 4 Proc.) könnte freilich in dieser Weise gedeutet werden. Schiff und Monsacchi stellen die Vermuthung auf, dafs vielleicht eine Dissociation des Salzes in Ammoniak und freie Säure die Volumvermehrung hervorruft. In diesem Falle müfste die Gegenwart eines Ueberschusses der Dissociationsproducte die Dilatation herabsetzen. Um letztere Consequenz experimentell zu prüfen, wurde Ammoniumnitrat in wässerigen Lösungen von Salpetersäure, Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid aufgelöst. Es ergaben sich folgende Zahlen: 1. 42 Proc. Ammoniumnitrat und 58 Proc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,0812) gaben Dilatation: 2,893 pro 100 Vol. (42 Proc. Ammoniumnitrat in Wasser gaben 2,074 pro 100 Vol.). 2. 19 Proc. Ammoniumnitrat und 81 Proc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,0812) gaben Dilatation: 0,851 pro 100 Vol. (19 Proc. Ammoniumnitrat in Wasser gaben 0,481 pro 100 Vol.). 3. 13,675 g Ammoniumnitrat und 86,325 g Lösung von Kaliumnitrat (20 Proc.) gaben Dilatation: 0,848 pro 100 Vol. (14 Proc. Ammoniumnitrat in Wasser nur 0,260 pro 100 Vol.). 4. 23,021 g Ammoniumnitrat und 76,979 g Lösung in Ammoniumchlorid (20 Proc.) gaben Dilatation: 1,390 pro 100 Vol. (23,02 Proc. Ammoniumnitrat in Wasser nur 0,007 pro 100 Vol.). Wie man sieht, ist das Resultat den Erwartungen gerade entgegengesetzt, indem die Dilatation in den Salzlösungen durchweg gröfser ist als in reinem Wasser. Schiff und Monsacchi sind der Meinung, dafs vielleicht das vorhandene Wasser in der Lösung sich zwischen den beiden Componenten vertheilt, und dafs somit bei der Concentrationsbestimmung des Ammoniumnitrats nur der nach der Gesellschaftsrechnung auf dieses entfallende Wasserantheil in Rücksicht zu ziehen sei. Werden diese Concentrationen des Ammoniumnitrats eingesetzt, so ergiebt sich allerdings vorzügliche Uebereinstimmung mit den beim reinen Wasser gefundenen Werthen. In Methylalkohol löst sich das Ammoniumnitrat dagegen unter Volumverminderung. Auch das Ammoniumchlorid zeigt beim Auflösen in Wasser eine starke Volumvermehrung, ebenso in geringerem Mafse das Ammoniumbromid. Das Ammoniumjodid hingegen löst sich in Wasser und noch ausgesprochener in Alkohol mit deutlicher Contraction. Eigenthümliche Volumverhältnisse zeigen

die Lösungen des Hydroxylaminchlorhydrates $NH_2(OH)HCl$, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Procent-gehalt	Volumen von 100 g Lösung	Volum der Componenten	Differenz	Differenz für 100 Volumina
40	84,373	83,950	+ 0,423	+ 0,504
28	88,805	88,799	+ 0,006	+ 0,006
20	91,841	92,033	— 0,192	— 0,209
14	94,198	94,457	— 0,259	— 0,274
10	95,814	96,0745	— 0,261	— 0,272
7	97,056	97,287	— 0,231	— 0,237
5	97,898	98,095	— 0,197	— 0,201
3,5	98,553	98,698	— 0,145	— 0,147

Geringe Salzmengen lösen sich also unter Contraction, die bei etwa 12 Proc. Salzgehalt ihr Maximum erreicht. Weitere Salzzusätze vergröfsern das Volumen, so dafs eine Lösung von 28 Proc. sich nahezu ohne Volumänderung herstellt. Bei noch höheren Concentrationen tritt dann eine Lösungsausdehnung deutlich hervor. Das Hydrazinchlorhydrat, $N_2H_4(HCl)_2$, verhält sich wie die entsprechenden Metallsalze und löst sich durchweg unter Contraction. Das Natriumhyposulfit besitzt eine ähnliche Volumcurve wie das Hydroxylaminchlorhydrat. Die höchste Contraction wird hier erreicht bei dem Gehalte von 40 Proc. Bei gröfseren Concentrationen tritt dann eine mit dem Salzgehalte zunehmende Dilatation ein, so dafs eine Lösung von 78 Proc. das gleiche Volumen besitzt wie die Summe ihrer Componenten. Die Volumvermehrung erklären Schiff und Monsacchi hier durch die Annahme, dafs bei höheren Concentrationen das Salz $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ sein Hydratwasser abspaltet, das dann unter Volumvermehrung zu Lösungswasser wird. Die Erklärung des Dilatationsvorganges bei den Ammoniaksalzen durch eine hydrolytische Spaltung bedarf noch weiterer Bestätigungen. *R.*

H. Schiff und U. Monsacchi. Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen. II[1]). — Im Anschlufs an eine frühere[2]) Untersuchung über die Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen haben Schiff und Monsacchi die analogen Verhältnisse bei den Lösungen der Chlorhydrate der Aethylaminbasen studirt, um darüber zu entscheiden, ob dem Eintritt von Aethylgruppen an

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 513—521. — [2]) Siehe vorsteh. Referat.

Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak eine regelmäfsige Aenderung in den Volumverhältnissen entspricht. Zur Untersuchung kamen Auflösungen von Aethyl-, Diäthyl-, Triäthylaminchlorhydrat und von Tetrāthylammoniumchlorid in Wasser, Benzol und Alkohol. Die Versuchsmethode war die gleiche wie früher. Die Resultate der Messungen wurden in zwei Curventafeln niedergelegt, deren eine die specifischen Gewichte, deren andere die Lösungsausdehnungen als Functionen der Concentration darstellt. Die Curven der specifischen Gewichte verlaufen beim Triäthylaminchlorhydrat und beim Tetrāthylammoniumchlorid ähnlich wie beim Ammoniumchlorid, bei den anderen Stoffen aber machen sich erhebliche Abweichungen geltend. Die Lösungsausdehnung ist nur im Falle des Aethylaminchlorhydrats derjenigen des Ammoniumchlorids vergleichbar. Vor allen abweichend ist die entsprechende Curve des Tetrāthylammoniumchlorids, was für die bereits früher von Schiff und Monsacchi geäufserte Annahme spricht, dafs die Lösungsausdehnung durch die hydrolytische Dissociation in Amin und Säure beeinflufst wird, indem nämlich ein solcher Zerfall beim Tetrāthylammoniumchlorid nicht wohl möglich wäre. Die Voraussicht, dafs eine stetige Aenderung in den Volumverhältnissen durch den Ersatz des Wasserstoffs durch Aethylgruppen herbeigeführt würde, hat sich also keineswegs bestätigt. Etwas Näheres über die anscheinend vorliegenden complicirten Verhältnisse auszusagen, ist zur Zeit unmöglich, weil sich die einzelnen in Frage kommenden Factoren noch gänzlich unserer Kenntnifs entziehen. *R.*

G. Lemoine. Untersuchungen über Salzlösungen: *Chlorlithium*[1]. — Dieses Salz ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich; man kann Lösungen von ungefähr 13 g-Mol. LiCl pro Liter herstellen. Lemoine hat für die specifischen Gewichte der Lösungen bei 0° folgende Werthe bestimmt:

Gewicht LiCl in 100 g Lösung: .	4,26	12,18	22,2	32,5	41,4	43,2
Spec. Gew.	1,026	1,073	1,133	1,203	1,267	2,282

Die graphische Darstellung dieser Werthe ergiebt nicht einen einheitlichen Curvenzug, sondern ein System von zwei Graden. Lemoine schliefst daraus, dafs die Constitution der Lösung bei der Concentrationsänderung von dem Gehalte 13 LiCl pro Liter bis zu 6 LiCl pro Liter eine Aenderung erleidet. Die Lösungs-

[1]) Compt. rend. 125, 603—605.

wärme des wasserfreien Salzes in einem Ueberschufs von Wasser wurde von Thomsen bestimmt zu 8,4 Cal. pro Gramm-Molekül LiCl. Für die Verdünnungswärmen bei 10° und bei 20° erhielt Lemoine, ausgehend von einer Lösung von 12 g-Mol. pro Liter, folgende Zahlen:

Moleküle LiCl pro Liter .	12	9	6	3	1	0,5
Verdünnungswärme	0	1,3	2,2	2,8	3,1	3,2 Cal.
Lösungswärme	5,2	6,5	7,4	8,6	8,3	8,4 „

Die in der letzten Zeile verzeichneten Lösungswärmen sind berechnet unter Zugrundelegung der Thomsen'schen Zahl. Im Methylalkohol ist Lithiumchlorid weniger löslich. Lemoine bestimmte auch hier die maximale Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, die specifischen Gewichte der Lösungen, die Lösungswärme (10,9 Cal. für LiCl in überschüssigem Methylalkohol), sowie die Verdünnungswärmen bei 18°. Die gleichen Messungen wurden auch für die Lösungen von Lithiumchlorid in Aethylalkohol ausgeführt. Die Löslichkeit ist hier wiederum geringer als im vorigen Falle; ebenso nimmt dieselbe dann weiterhin ab, wenn höhere Alkohole als Lösungsmittel benutzt werden. Die Löslichkeitscurve in Aethylalkohol weist übrigens darauf hin, dafs bei 30° eine Umwandlung des gelösten Lithiumchlorids vor sich geht (Bildung eines Alkoholats), indem bei dieser Temperatur ein deutlicher Knick in derselben constatirt wurde. *R.*

L. C. de Coppet. Ueber die Temperatur des Dichtemaximums für Lösungen von Baryumchlorid [1]). — Nach einer früher [2]) ausführlich beschriebenen Methode stellte de Coppet die Temperaturen fest, bei welchen gegebene Lösungen von Baryumchlorid in Wasser ihr Dichtemaximum erreichten. Auch hier bestätigte sich die früher aufgestellte Regel, dafs das Dichtemaximum niedriger liegt als beim reinen Wasser, und dafs die Depression der zugesetzten Salzmenge proportional ist. Die molekulare Depression betrug durchschnittlich 24°. Für eine Lösung, die in 1000 g Wasser 41,72 g Baryumchlorid enthielt, lag das Dichtemaximum z. B. bei —0,843°, was eine Depression von 4,825° bedeutet. *R.*

H. Gilbault. Untersuchungen über die Compressibilität der Salzlösungen [3]). — Von Aimé ist bereits 1843 experimentell festgestellt worden, dafs der mittlere Compressionscoëfficient der

[1]) Compt. rend. 125, 533. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 3, 246. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 385—440.

reinen Flüssigkeiten oder der Salzlösungen vom Drucke abhängig ist und dafs derselbe für wässerige Lösungen stets kleiner ist als für reines Wasser. Grassi fand dann weiter, dafs die Compressibilität mit zunehmender Concentration der Lösung stetig abnimmt, und Röntgen und Schneider stellten fest, dafs diese Abnahme nicht in linearem, sondern in einem hyperbolischen Verhältnifs erfolgt. Die Versuche von Schumann ergaben ferner, dafs die Abnahme der Compressionsconstante für Wasser beim Zusatz von Salzen meist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des betreffenden Salzes ist, und Amagat wies in einer Reihe schöner Versuche nach, dafs der Compressionscoëfficient für Flüssigkeiten mit der Temperatur ansteigt und mit zunehmendem Drucke abnimmt. Um mehrere Fragen zu entscheiden, die bisher noch offen geblieben waren, führte Gilbault eine weitere Anzahl von Compressionsversuchen aus, indem er sich dabei im Wesentlichen der Cailletet'schen Versuchsanordnung bediente. Bei gewöhnlichen Temperaturen konnten die Messungen mit wässerigen Lösungen in gläsernen Piëzometern ausgeführt werden, die in ein längeres Capillarrohr ausliefen. Den Abschlufs bildete, wie bei Cailletet, Quecksilber, das beim Zusammenpressen in die Capillare eindrang und die Vergoldung von einem daselbst angebrachten Platindraht ablöste. Nach dem Aufhören des Druckes konnte auf diese sehr einfache Weise der Punkt bestimmt werden, bis zu welchem das Quecksilber vorgedrungen war. Die Compression des Glasgefäfses wurde natürlich in Abzug gebracht. In der Nähe der kritischen Temperaturen war es jedoch nicht mehr möglich, mit wässerigen Lösungen zu arbeiten, weil das Wasser zerstörend auf die Glaswände einwirkte. Die Messungen mufsten daher hier auf Alkohol und Aether und Lösungen von Resorcin, Benzoësäure und Borneol in diesen Flüssigkeiten beschränkt werden. Weil die Compression in diesen Fällen viel gröfser war, ergab sich auch die Nothwendigkeit, ein anderes Piëzometer zu verwenden, und zwar benutzte Gilbault hier eine cylindrische Capillarröhre vom Durchmesser 0,9489 mm, in welcher die Verschiebung des Quecksilbermeniscus bei der Compression direct mittelst Fernrohr abgelesen wurde. Die erste Aufgabe, die Gilbault sich stellte, war die Bestimmung der kritischen Daten für die reinen Lösungsmittel und für eine Anzahl von Lösungen. Er ermittelte hierzu in jedem Falle den Verlauf mehrerer Isothermen, welche die Volumina als Functionen des Druckes darstellen, und stellte die kritische Isotherme durch graphische Interpolation fest. Aus den Resultaten, die er hierbei für ver-

schiedene Lösungen erhielt, konnte er nachweisen, dafs der Satz von Pawlewski falsch ist, nach welchem die kritischen Daten eines Gemisches sich additiv aus denen der Componenten ergeben sollen. Das Gleiche wurde übrigens auch schon von einer Anzahl anderer Forscher vermuthet. Gilbault bemerkt ferner, dafs die Aenderungen der kritischen Temperatur eines Lösungsmittels nicht von der Natur der gelösten Substanz, sondern nur von der Anzahl der zugesetzten Moleküle abzuhängen scheint. Analoges gilt auch für die kritischen Drucke. Einige Versuche über den Einflufs des Druckes auf den Compressionscoëfficienten ergaben, dafs die relative Abnahme der Volumina um so kleiner blieb, je gröfser der Druck und je niedriger die Temperatur waren. Die van der Waals'sche Formel erwies sich zur Darstellung der Resultate nicht geeignet, auch die von Clausius gegebene allgemeinere Form derselben genügte noch nicht. Gilbault mufste daher eine empirische Gleichung mit mehreren der Substanz eigenthümlichen und von der Temperatur abhängigen Constanten zu Hülfe nehmen. Auch für die Abhängigkeit der Compressibilität von der Temperatur stellte Gilbault eine Formel auf, welche neben den kritischen Daten der Flüssigkeit noch mehrere charakteristische Constanten enthält. Der Umstand, dafs letztere dieselben bleiben, wenn beliebige Stoffe in der Flüssigkeit gelöst werden, giebt zu dem Schlusse Anlafs, dafs die Compressionscoëfficienten und noch mehr die Volumina einer Flüssigkeit und deren Lösungen dem van der Waals'schen Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Während die Compressibilität sonst mit steigender Temperatur regelmäfsig zunimmt, machen Wasser und wässerige Lösungen insofern eine Ausnahme, als die Compressionsconstante bei wachsender Temperatur erst durch ein Minimum hindurchgeht, das für Wasser bei etwa 63,5°, bei den Lösungen meist etwas niedriger liegt. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist das qualitative Resultat seit längerer Zeit bekannt, dafs die Compressibilität mit steigender Concentration des gelösten Salzes abnimmt. Gilbault bemühte sich nun auch, eine quantitative Beziehung aufzustellen, welche die Compressibilität als Function der gelösten Molekülzahl wiedergiebt, ohne Rücksicht auf die Natur der gelösten Substanz. Die hierdurch gegebene Proportionalität zwischen Compressionsconstante und Concentration wurde an den Lösungen von 18 verschiedenen Salzen geprüft und erwies sich bis auf einige Tausendstel streng gültig. Eine von der Natur des gelösten Salzes abhängige Constante tritt freilich auch noch in die erwähnte Gleichung ein,

und Gilbault bemühte sich, diese mit anderen bereits bekannten Eigenschaften des betreffenden Salzes in Beziehung zu setzen, vor allem mit der sogenannten Lösungscontraction bei unendlicher Verdünnung (der molekularen Anfangscontraction). Eine ungefähre, wenn auch durchaus nicht vollständige Uebereinstimmung konnte in der That aufgefunden werden. Ueber einen etwaigen Einfluſs der Natur des Lösungsmittels kann gegenwärtig noch nichts ausgesagt werden, weil noch zu wenig experimentelle Daten darüber vorliegen. *R.*

G. Jäger und St. Meyer. Ueber magnetische Susceptibilität und Atommagnetismus[1]). — Verfasser untersuchen nach einer in den Wiener Berichten genau beschriebenen Methode die Magnetisirbarkeit von Lösungen verschiedener Concentration und Temperatur der *Chloride*, *Nitrate* und *Sulfate* von *Eisen*, *Kobalt*, *Nickel* und *Mangan*. Für Wasser ergiebt sich die Magnetisirungszahl $k = -0{,}647\ (1 - 0{,}00164\,t)\ 10^{-6}$ [C.G.S.] bei t^0 C. Für die genannten Salze ergab sich fast übereinstimmend der Temperaturcoëfficient zu $-0{,}0028$, mit Schwankungen zwischen 0,0022 und 0,0032. Die k-Werthe selbst zeigten sich proportional der Concentration des Metalls, also unabhängig von dem Anion und verhielten sich der Gröſse nach für Ni, Co, Fe, Mn wie 2:4:5:6. Die Magnetisirbarkeit erwies sich unabhängig von der Feldstärke. Die Resultate sind im Wesentlichen eine Bestätigung der schon 1865 von G. Wiedemann erhaltenen. *Br.*

E. Thorpe und W. Rodger. Zähigkeit von Flüssigkeitsgemischen[2]). — In einigen früheren Mittheilungen[3]) haben Thorpe und Rodger die Resultate einer Anzahl von Reibungsbestimmungen für reine Flüssigkeiten veröffentlicht. Im Anschluſs hieran untersuchten sie nunmehr die Zähigkeiten einiger Gemische aus Flüssigkeiten, die chemisch nicht auf einander einwirken. Am geeignetsten waren hier offenbar solche Flüssigkeitspaare, die in Bezug auf Siedepunkt und innere Reibung möglichst von einander verschieden waren. Thorpe und Rodger wählten darum Gemische von Kohlenstofftetrachlorid und Benzol, Methyljodid und Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Die Beobachtungsmethode war genau die früher[4]) beschriebene. Aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse schlieſsen Thorpe und Rodger, daſs die innere Reibung eines Gemisches chemisch indifferenter Stoffe sich nur selten durch eine lineare Function des Mischungsverhältnisses

[1]) Ann. Phys. **63**, 83. — [2]) Chem. Soc. J. 71/72, 360—375. — [3]) Phil. Trans. **185**, 379; **189**, 71. — [4]) Daselbst **185**, 410.

darstellen läfst. In weitaus den meisten Fällen wird die Zähigkeit der Componenten bei der Mischung geändert, und die resultirende innere Reibung ist geringer als die nach der Gesellschaftsregel (authentisch) berechnete. Nur wenn Aether und Chloroform vermischt wurden, wobei bekanntlich eine erhebliche Wärmeentwickelung und Volumcontraction zu beobachten ist, war die Zähigkeit bei niederen Temperaturen gröfser als der Werth, den die Mischungsregel forderte. Bei höheren Temperaturen jedoch, oder wenn das Mischungsverhältnifs überschritten wurde, bei welchem die maximale Volumcontraction eintritt, blieb die Zähigkeit hinter der berechneten, wie in den anderen Fällen, weit zurück, so dafs es den Anschein gewinnt, als ob die Wirkung der Mischung, sei dies nun eine chemische Reaction oder eine physikalische Anlagerung, durch die Wärme oder geeignete Verdünnung aufgehoben werden kann. *R.*

A. Kanitz. Ueber die innere Reibung von Salzlösungen und ihren Gemischen[1]). — Eine von Arrhenius[2]) aufgestellte Formel hat sich bisher gut bewährt, um die Reibungen von Salzlösungen aus concentrirteren und verdünnteren Lösungen desselben Salzes als geometrisches Mittel zu interpoliren. Für Salzgemische hatten Brückner[3]) und Mützell[4]) die Reibung als arithmetisches Mittel aus den Reibungen der Componenten zu berechnen versucht, hatten jedoch damit keinen Erfolg gehabt, indem die beobachteten Werthe stets hinter den so berechneten zurückblieben. Kanitz versuchte darum auch hier das Arrhenius-sche Princip der logarithmischen Interpolation anzuwenden. Er stellte, um die bisher vorliegenden Angaben über die Reibung einfacher Salzlösungen zu vervollständigen, zunächst mit den wässerigen Lösungen von 11 verschiedenen anorganischen Salzen bei verschiedenen Concentrationen Messungen nach der Ostwald-schen Ausflufsmethode an. Die Versuchstemperatur betrug stets 25° und wurde bis auf 0,05° constant gehalten. Die näheren Angaben über Herstellung der Lösungen sind im Original verzeichnet. Kanitz konnte zunächst die von Wagner aufgefundene Regel bestätigen, nach welcher (in derselben Reihe des periodischen Systems) die Reibung mit steigendem Atomgewicht des Metalls abnimmt. Das Ammonium ordnet sich dabei dicht neben das Kalium ein, seinem sonstigen chemischen Charakter durchaus entsprechend. Besonders hervorzuheben ist auch noch, dafs

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 336—357. — [2]) Daselbst 1, 285. — [3]) Ann. Phys. [2] 42, 287. — [4]) Daselbst 43, 43.

Kanitz für die Hydroxylionen eine kleinere Reibung constatirte als für die CO_3-Ionen, und dafs die Cr_2O_7-Ionen des Kaliumdichromats eine geringere Reibung besitzen als die CrO_7-Ionen des Monochromats. Dieser letztere Fall ist besonders interessant, weil hier ein complexeres Anion eine kleinere Reibung hat als ein einfacheres. Die Reibungen der Ammoniaklösungen waren durchweg viel kleiner als beim Kaliumhydroxyd in äquivalenten Verdünnungen, was nur so gedeutet werden kann, dafs das Ammoniumhydroxyd weniger Hydroxylionen abspaltet als das Kaliumhydroxyd. Es ist somit auch durch die Reibung nachweisbar, was schon die Leitfähigkeitsversuche ergaben, dafs Ammoniak eine schwach dissociirte Basis ist. Unentschieden bleibt aber auch hier, ob das daher rührt, dafs geringe Dissociation stattfindet, oder ob in der Lösung neben viel NH_3 nur wenig NH_4OH vorhanden ist. Dies kann dann stark dissociirt und das Ammoniumhydroxyd mithin trotzdem eine starke Basis sein. Sie erscheint aber schwach, weil ihre Concentration auf das ganze NH_3 berechnet wird, einerlei, ob es als solches oder als NH_4OH vorhanden ist. Im Anschlufs an das Ammoniak wurden einige organische Amine und deren Chlorhydrate untersucht, wo wegen annähernd gleicher Dissociation die Verhältnisse vergleichbar sind. Die Vergröfserung der Moleküle durch Substitution von CH_3-Gruppen ruft nur bis zum Triäthylamin eine Zunahme der Reibung hervor; beim Tetramethylammoniumchlorhydrat aber ist sie auffallender Weise viel kleiner als beim Trimethylaminchlorhydrat. Bei der Untersuchung von Gemischen ergab sich, dafs die berechneten Reibungscoëfficienten in allen den Fällen mit den experimentell gefundenen befriedigend (d. h. bis auf 3 bis 4 pro Mille Versuchsfehler) übereinstimmten, wo die Lösungen nach der Vermischuug annähernd gleich dissociirt waren. Erhebliche Differenzen ergaben sich in allen den Fällen, in denen beim Mischen die Anzahl der Molekeln sich stark geändert haben mufste. So fand Kanitz z. B. beim Vermischen von schwachen Säuren (Essigsäure) mit ihren Neutralsalzen, wobei bekanntlich die Anzahl der Säureionen stark zurückgeht, eine dementsprechende Abnahme der innern Reibung. Ebenso nimmt die Reibung stark ab, wenn die beiden gelösten Stoffe sich zu Doppelmolekülen vereinigen, wie z. B. $HgCl_2$ und HCl. Kanitz konnte seine Resultate hier mit den Gefrierpunktsmessungen von Leblanc und Noyes vergleichen und fand gute Uebereinstimmung. Auch die Zurückdrängung des hydrolytischen Zerfalls (z. B. beim Eisenchlorid) durch Zusatz von starken Säuren kann sich durch eine entsprechende Verkleinerung der

Reibung kennzeichnen. Kanitz discutirt mehrere dieser Ausnahmefälle sehr eingehend und zeigt, dafs Messungen der innern Reibung bisweilen werthvolle Aufschlüsse über den Zustand der Lösungen geben können. *R.*

C. Schall und W. van Rijn. Ueber Reibung von Lösungen in Glycerin [1]). — Von Jäger [2]) ist die Beziehung aufgestellt worden, dafs diejenige Temperaturerhöhung des Lösungsmittels, welche die gleiche Reibungsverminderung erzeugt wie die Auflösung einer gewissen Substanzmenge in dem Lösungsmittel, gleich ist der Gefrierpunktsdepression, welche durch letztere verursacht wird, und — innerhalb gewisser Grenzen — nicht von dem absoluten Werth der Temperatur abhängt. Die experimentelle Bestätigung versuchte Jäger an einer Reihe von wässerigen Salzlösungen zu geben, doch liefsen die Resultate zu wünschen übrig. Auch die wässerigen Lösungen organischer Substanzen (Alkohole, Fettsäuren) ordneten sich der Jäger'schen Regel in vielen Fällen nicht unter, sie bewirken sogar meist eine Zunahme der Zähigkeit und nicht eine Abnahme. Günstigere Resultate erhielten Wijkander, Brodmann und Andere bei Gemischen von organischen „indifferenten“ — d. h. wohl nicht elektrolytisch dissociirten — Stoffen. Schall und van Rijn wählten zu ihren Messungen ähnliche Substanzen, und zwar Lösungen von Methylalkohol, Aethylalkohol, Wasser und Aceton in Glycerin, weil gerade in diesen Fällen die Reibungen der beiden reinen Componenten sehr weit von einander verschieden sind. Die Messungen wurden ausgeführt nach der Ostwald'schen Ausflufsmethode, die in einzelnen Hinsichten zweckmäfsig modificirt und verfeinert werden mufste. Die Uebereinstimmung der Resultate mit den Forderungen der Jäger'schen Theorie erklären Schall und van Rijn für befriedigend. *R.*

G. Hüfner. Ueber die Bestimmung der Diffusionscoëfficienten einiger Gase für Wasser [3]). — Von Stefan wurde gezeigt, dafs die Diffusion der Gase in Wasser ebenso wie die der Salze dem Fick'schen Gesetze gemäfs erfolgt. Aufser seinen eigenen Messungen liegen bisher allerdings nur recht wenige Beobachtungen von Gasdiffusionsconstanten vor. Die Versuche von Wroblewski sind unbrauchbar, weil sie insofern einen methodischen Fehler enthalten, als die oben mit Gas (Kohlensäure) gesättigten Schichten schwerer sind als reines Wasser und folglich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 329—348. — [2]) Wien. Akad. Ber. **103**, II a, 245. — [3]) Ann. Phys. **60**, 134—168.

untersinken. Stefan hat diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden gesucht, dafs er eine lange capillare Wasserschicht benutzte, in der keine Strömungen auftreten können. Bei einer zweiten Versuchsanordnung liefs Stefan das Gas durch eine kurze Capillare in die freie Luft diffundiren. Für die Kohlensäure und andere Gase mit grofsen Absorptionscoëfficienten ist dies Verfahren brauchbar, für Gase, wie Wasserstoff u. s. w., würde die Versuchsdauer aber eine so lange sein müssen, dafs ein Constanthalten der Temperatur schwierig wäre und auch die Verdunstung der Flüssigkeit schon merkliche Störungen verursachen würde. Hüfner ermöglichte es, das Gas von unten durch eine Wassersäule von einigem Durchmesser diffundiren zu lassen, indem er die Flüssigkeit auf eine Platte von Hydrophan brachte. Dieses Mineral besitzt eine poröse Structur und nimmt bei Berührung mit Wasser das letztere in sich auf, ohne jedoch (bei nicht zu grofser Höhe der darauf ruhenden Wassersäule) ein Durchsickern zu gestatten. Wird unter die Platte ein abgeschlossenes Gasvolumen gebracht, so kann dies also von unten durch das Wasser hindurch diffundiren. Den quantitativen Fortschritt der Diffusion constatirte Hüfner aus der Volumverminderung des Gases, die sich aus der Druckabnahme ergab. Allerdings ist die Diffusion durch den in der Platte enthaltenen Theil der Wasserschicht nicht mit der Diffusion im freien Wasser zu vergleichen, sie geht sogar erheblich schwieriger vor sich. Hüfner eliminirte diesen Factor indessen durch zwei Parallelversuche mit verschieden hohen Schichten des darüber stehenden Wassers. Er fand, dafs (für Kohlensäure) eine 0,05 cm dicke Hydrophanplatte ein ebenso grofses Diffusionshindernifs bildete wie eine Wasserschicht von 1,005 cm. Für Kohlensäure ermittelte Hüfner so den Diffusionscoëfficienten 1,37, was mit dem Mittelwerthe 1,38 aus den beiden Zahlen von Stefan vorzüglich übereinstimmt. Aus Versuchen, die Exner[1]) über die Diffusion von Gasen durch Seifenblasen anstellte, ergab sich, dafs die sich austauschenden Volumina zweier durch eine Seifenlamelle getrennten Gase sich direct verhalten wie die Absorptionscoëfficienten und umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase. Da nun *ein* Absorptionscoëfficient (für Kohlensäure) bekannt ist, und ebenso die Dichten der Gase gegeben sind, so können die anderen Absorptionscoëfficienten hieraus berechnet werden. Die betreffenden Werthe sind in folgender Tabelle enthalten:

---

[1]) Ann. Phys. 155, 321 u. 443.

Name des Gases	Dichte	k gefunden	k berechnet
Wasserstoff . . .	0,0692	—	6,47
Sauerstoff	1,1056	—	1,62
Stickstoff	0,9713	—	1,73
Chlorgas	2,4503	—	1,087
Kohlenoxyd . . .	0,9674	—	1,73
Kohlensäure . . .	1,5202	1,38	—
Stickoxydul . . .	1,6140	—	1,84
Ammoniak	0,5896	—	2,22
Cyangas	1,8064	—	1,27
Grubengas	0,5576	—	2,28
Aethylen.	0,9852	—	1,71

Die weiteren Versuche von Hüfner mufsten also, nachdem die Brauchbarkeit der Methode für Kohlensäure nachgewiesen war, Aufklärung geben, ob das Exner'sche Gesetz wie für Lamellen, auch für dickere Wasserschichten gültig bleibt. Ehe Hüfner dazu überging, Versuche mit leichten und schwach absorbirten Gasen anzustellen, die ja seine eigentliche Aufgabe bildeten, untersuchte er noch das Stickoxydul in gleicher Weise wie die Kohlensäure. Die Hydrophanplatte wurde auch hier durch Combination zweier Versuche mit verschieden dicken Wasserschichten eliminirt. Der gefundene Coëfficient 1,35 entsprach dem verlangten (1,34) vollkommen. Bei Gasen, wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, deren Absorptionscoëfficient in Wasser 30- bis 50 mal kleiner ist als derjenige der Kohlensäure, und deren Diffusionscoëfficient dabei nur wenig, jedenfalls nicht entsprechend vergröfsert ist, machen die auftretenden Temperatur- und Druckschwankungen, die bei der Kohlensäure unberücksichtigt bleiben konnten, sich in sehr störender Weise geltend. Die Gröfse der Beobachtungsfehler überschreitet hier, wenn die Zeitintervalle zwischen den Beobachtungen nicht gröfser als eine Woche sind, sehr leicht den Betrag der durch den Versuch bedingten Veränderungen. Deswegen sind die Messungen hier nicht so gut ausgefallen, wie bei den schweren Gasen. Vor allen Dingen mufs auch wegen der erforderlichen Länge der Versuchszeiten mit der Gegendiffusion gerechnet werden, und um den Betrag derselben zu ermitteln, ist es nöthig, das im Apparate befindliche Gas vor- und nachher zu analysiren. Weil die Gasmenge aber nur klein ist, so machen sich die unvermeidlichen Analysenfehler in starkem

Mafse geltend. Auch die möglichste Vergröfserung des Querschnittes besserte die Verhältnisse nicht erheblich. Bei der Diffusion von Wasserstoff gegen Kohlensäure fand sich für ersteren der Coëfficient 4,09 statt des erwarteten 6,47. Die Abweichung ist also recht erheblich. Bei Diffusion von Wasserstoff gegen Luft war $k = 4{,}45$, also auch noch um 30 Proc. zu klein. Hüfner versuchte auf verschiedene Weisen sich den Grund dieser Discrepanz aus Eigenthümlichkeiten des Diffusionsvorganges in der Hydrophanplatte zu erklären, aber er mufs schliefslich zugestehen, dafs die „Abweichung sich der Einsicht des Experimentators vor der Hand noch entzieht“. Von besserem Erfolge waren die Diffusionsversuche von Sauerstoff gegen Stickstoff gekrönt. Die Coëfficienten 1,62 für Sauerstoff und 1,73 für Stickstoff entsprechen den erwarteten Werthen durchaus. Die Mifserfolge bei den Messungen mit Wasserstoff veranlafsten Hüfner, für dieses Gas die Stefan'sche Methode der Diffusion durch ein langes Capillarrohr anzuwenden. Die Gegendiffusion mufste auch hier eliminirt werden, und Hüfner erreichte dies dadurch, dafs er an der Seite, wo die Luft hätte in die Capillare hineindiffundiren können, ein grofses Gefäfs mit luftfreiem Wasser vorschaltete, das mit der Atmosphäre nur durch eine feine Oeffnung in Berührung stand, also erst nach Jahren so viel Luft von aufsen aufgenommen hätte, um eine schädliche Gegendiffusion dadurch veranlassen zu können. Die Diffusion dauerte 75 Tage. Trotzdem waren die absoluten Gasmengen sehr gering, und deshalb kann es nicht wunder nehmen, wenn der gefundene Werth ($k = 7{,}53$) gegenüber dem verlangten (6,47) mit grofsen Versuchsfehlern behaftet erscheint. Sehr interessant sind ferner einige Versuche, die Hüfner nach dieser Methode über die Diffusion des Chlors im Wasser anstellte. Die Absorption ist hier sehr grofs, und es war daher möglich, die Versuchsdauer kürzer zu wählen. Um die photochemische Wasserzersetzung zu vermeiden, mufsten die Messungen freilich im Dunkeln ausgeführt werden. Der gefundene Absorptionscoëfficient = 1,098 ist mit dem theoretisch verlangten (1,087) in befriedigender Uebereinstimmung. Hüfner schliefst übrigens hieraus, dafs das Chlor, wofern seine Lösung bei einer Temperatur über 10° gehalten wird, nicht mit dem Wasser ein complicirtes Hydrat bildet, sondern sich zunächst nur in Gestalt gewöhnlicher Moleküle im Wasser verbreitet. Bemerkenswerth ist ferner, dafs die Beweglichkeit des Wasserstoffs zu der des Chlors im Wasser in demselben Verhältnisse steht, wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ionen. Man könnte daraus entweder

schliefsen, dafs die Moleküle beider Gasarten in wässeriger Lösung dissociirt sind, oder dafs die Beweglichkeit der Ionen in naher Beziehung zu derjenigen der Moleküle steht. *R.*

G. Tammann. Ueber den Theilungscoëfficienten und abnorme Diffusion[1]. — Hat man zwei nicht mischbare Lösungsmittel mit einander in Berührung, so wird sich ein in beiden löslicher Stoff in einem bestimmten Verhältnifs zwischen ihnen theilen, welches sich mit steigender Temperatur immer mehr dem Werthe 1 nähert, der bei der kritischen Temperatur des Systems erreicht werden mufs, da sonst durch Vermischen der Phasen noch Arbeit gewonnen werden könnte. Hat man nun ein System bestehend aus zwei Stoffen, aber ohne Phasengrenzen, sondern mit continuirlicher Aenderung der Zusammensetzung und ist ein gelöster Stoff zu einem bestimmten Zeitpunkt überall gleichmäfsig vertheilt, so wird er dies nicht auf die Dauer bleiben, sondern sich in bestimmter Richtung von Orten niederer zu Orten höherer Concentration begeben. Solche Fälle von abnormer Diffusion (Diffusion gegen das Concentrationsgefälle) sind schon früher von Abegg beobachtet worden und dem Umstande zugeschrieben, dafs der osmotische Druck, die treibende Kraft, Aenderungen erfährt, so dafs es sich hier zwar um Diffusion gegen das Concentrationsgefälle, nicht aber gegen das Gefälle des osmotischen Druckes handelt. Tammann stellt nun Versuche an mit Farbstofflösungen in Alkoholen und Wasser. Gleichconcentrirte Lösungen in Alkohol und Wasser wurden über einander geschichtet und an der Farbänderung der Vorgang verfolgt. Es werden eine Anzahl Versuche beschrieben, die sich nicht in Kürze wiedergeben lassen, unter anderem wird auch die gleichzeitige entgegengesetzte Diffusion zweier Farbstoffe gegen das Concentrationsgefälle gezeigt. Schliefslich wird eine Erklärung gegeben für die von Raoult beobachtete Erscheinung, dafs, wenn man Aether und Methylalkohol durch Wände von Schweinsblase oder von Kautschuk von einander trennt, im Falle der Schweinsblase der osmotische Strom vom Methylalkohol zum Aether, im Falle des Kautschuk umgekehrt vom Aether zum Methylalkohol geht. In Wirklichkeit findet von beiden Seiten her ein Strömen statt, welches nur je nach der Löslichkeit der Flüssigkeit in der Membran mit verschiedener Schnelligkeit stattfindet, da in der Schweinsblase der Methylalkohol ca. 10 mal löslicher als Aether, im Kautschuk umgekehrt Aether etwa 100 mal löslicher als Methylalkohol ist. Auch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 481—491.

hier ist für die Diffusion der Theilungscoëfficient der Membran für beide Stoffe bestimmend. *Bs.*

H. Euler. Ueber die Beweglichkeit von nicht dissociirten und dissociirten Molekülen[1]). — Euler hat die Diffusionsgeschwindigkeit der Halogene nach einer der Scheffer'schen analogen Methode gemessen und gefunden, dafs der Diffusionscoëfficient der Moleküle Cl_2, Br_2, J_2 sowohl in Wasser, wie in anderen Lösungsmitteln umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte ist, während doch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen Cl, Br, J bekanntlich nahezu die gleiche ist. Die folgende Tabelle giebt die von Euler erhaltenen Resultate wieder. Es bedeutet D den Diffusionscoëfficienten in $^1/_{10}$ normaler Lösung bei der Temperatur von 12 resp. 16°, $\sqrt{M}$ die Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte und $D\sqrt{M}$ das Product aus beiden Zahlen.

Substanz	Lösungsmittel	D_{12}	$\sqrt{M}$	$D\sqrt{M}$
Chlor	Wasser	1,22	8,4	10,2
Brom	Wasser	0,8	12,6	10,1
Jod	Wasser	(0,5)	16,0	(8)
Brom	Benzol	1,75	12,6	22,1
Jod	Benzol	1,41	16,0	22,6
		D_{16}		
Brom	Schwefelkohlenstoff	3,11	12,6	39,2
Jod	Schwefelkohlenstoff	2,55	16,0	40,8

Von Hüfner[2]) ist für Gase in wässeriger Lösung die gleiche Beziehung gefunden worden und in den meisten Fällen eine auffallend gute Uebereinstimmung mit den erwarteten Zahlen beobachtet. Euler stellt die Zahlen in folgender Tabelle zusammen:

	D_{12}	$\sqrt{M}$	$D\sqrt{M}$
CO_2 . . .	1,23	6,63	8,15
O_2	1,45	5,65	8,19
N_2	1,55	5,29	8,20
N_2O . . .	1,20	6,63	7,95
Cl_2	0,98	8,42	8,25

Die Gültigkeit dieser Beziehung erstreckt sich indessen nicht nur auf Gase, die, wie die Halogene, einander sehr ähnlich constituirt

[1]) Ann. Phys. 63, 273—277. — [2]) Dieser JB., S. 69.

sind, sondern es scheint ein Gesetz von allgemeiner Gültigkeit vorzuliegen. Euler giebt die bisher bestimmten Diffusioncoëfficienten von Nichtelektrolyten und zeigt, dafs die Producte $D.\sqrt{M}$ nicht erheblich von einander abweichen.

	D_{12}	$\sqrt{M}$	$D_{12}.\sqrt{M}$
Rohrzucker	0,29	18,4	5,3
Mannit	0,40	13,5	5,4
Citronensäure	0,41	13,9	5,7
Weinsäure	0,43	12,3	5,3
Traubensäure	0,45	12,3	5,5
Essigsäure	0,76	7,8	5,9
Harnstoff	0,84	7,8	6,5
Chloralhydrat	0,59	12,1	7,1
Aethylalkohol	0,73	6,8	5,0
Ammoniak	1,42	4,12	5,8

Natürlich müssen sich aufser der Masse des Moleküls noch andere Einflüsse bei der Diffusion geltend machen, vor Allem die räumliche Ausdehnung desselben. Es wird so verständlich, dafs das Product $D\sqrt{M}$ kleiner ist für die zweiatomigen Gase als für die in der obigen Tabelle verzeichneten, bisweilen recht complicirten organischen Verbindungen. Auffallend ist nun, dafs die Ionen alle nahezu die gleiche Geschwindigkeit besitzen, dafs also der Einflufs der Masse hier gänzlich verschwindet. Euler versucht dies durch die auch von Anderen schon mehrfach ausgesprochene Hypothese einer Hydratation der Ionen zu erklären. Hiernach soll bei der Ionisirung der Salzmoleküle eine Verbindung der Spaltungsproducte mit dem Lösungsmittel eintreten. Euler hält es für wahrscheinlich, dafs dies insofern der primäre Vorgang ist, als die Dissociation durch die Fähigkeit der Ionen bestimmt ist, sich mit dem Lösungsmittel zu verbinden. Eine Ausnahme bilden die Ionen H und OH, denn gleich wie Wasser auf seine eigenen Moleküle nicht dissociirend wirkt, so vermag es auch keine Verbindung mit seinen eigenen Ionen einzugehen. Durch diese Annahme wird die exceptionelle Stellung gedeutet, welche die Ionen H und OH hinsichtlich ihrer grofsen Wanderungsgeschwindigkeit in Wasser besitzen, aber in anderen Lösungsmitteln verlieren[1]). Die Menge des sich anlagernden Lösungsmittels bestimmt sehr wesentlich die Beweglichkeit der einfacheren Ionen und zwar

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 398.

sowohl die absolute Menge, welche bei den verschiedenen Ionen verschieden ist, als auch die relative Menge, d. h. das Verhältniſs der addirten Flüssigkeitsmenge zur Molekulargröſse und zum Volumen der gelösten Substanz. Demgemäſs ist bei den einfacheren Ionen der Einfluſs des Hydratwassers ein sehr groſser, während er bei den complicirten organischen Ionen ganz in den Hintergrund tritt. Der Reibungswiderstand eines solchen Ions ist nach einer von Nernst ausgeführten Berechnung etwa der gleiche wie der eines nicht dissociirten, ähnlich constituirten Moleküls. *R.*

W. J. Humphreys. Solution and diffusion of certain Metals and Alloys in Mercury. Part II [1]). — Verfasser hat seine Studien über obigen Gegenstand [2]) fortgesetzt. Aluminium und Antimon diffundiren nur spurenweise. Ein Cadmiumamalgam, schwerer als Quecksilber, wurde nicht gebildet. Verfasser glaubt, daſs die Löslichkeit und Diffusion bei Legirungen zur Entscheidung der Frage nach Gemisch oder Verbindung herangezogen werden kann. Mit steigendem Atomgewicht nimmt bei ähnlichen Metallen die Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit zu. *Mr.*

G. Meyer. Die Diffusionsconstante einiger Metalle in Quecksilber [3]). — Dieselbe kann nicht in der gleichen Weise bestimmt werden, wie die Diffusionsconstante der Salze in Wasser, indem man eine Lösung des Metalls in Quecksilber (ein Amalgam) über reines Quecksilber schichtet und das Einwandern des Metalls in letzteres beobachtet. Die geringe Verschiedenheit der specifischen Gewichte bedingt nämlich hier ein sofortiges Verwischen der Grenzfläche. Es läſst sich dies auf die Art nachweisen, daſs eine Kette aufgebaut wird aus Amalgam, Salzlösung und Amalgam, das auf reines Quecksilber geschichtet wird. Das sofortige Auftreten einer elektromotorischen Kraft beweist, daſs bei dem zweiten Amalgam Quecksilber hinaufdiffundirt und das Amalgam verdünnt. Bei einer anderen mehrfach versuchten Methode, die Diffusion der Metalle zu bestimmen, wird das untersuchte Metall in Gestalt einer kleinen Platte mit reinem Quecksilber in Berührung gebracht. Hier hängt aber die Diffusionsgeschwindigkeit auch wesentlich von der Lösungsgeschwindigkeit des Metalls ab, und auſserdem kommt die Lösungswärme noch mit in Frage. Des Coudres [4]) hat diese principiellen Fehler durch seine Versuchsanordnung vermieden. Er überschichtete reines Quecksilber mit einer concentrirten Lösung von Zinksulfat, in welche

[1]) Chem. News 74, 289. — [2]) Siehe JB. f. 1896, S. 23. — [3]) Ann. Phys. 61, 225—234. — [4]) Daselbst 52, 191.

eine Zinkelektrode eintauchte. Ein constanter Strom durchfloſs diese Zelle und schlug Zink auf dem Quecksilber nieder, wo es sich sofort durch Diffussion vertheilte. Nach Unterbrechung dieses Stromes geht die Diffusion im Quecksilber weiter, die oberste Schicht des Amalgams verliert daher nach und nach ihren Zinkgehalt. Man kann letzteren aus der elektromotorischen Kraft des Elementes Amalgam–Zinklösung–Zink ermitteln, wenn die letztere für einige Fälle empirisch festgelegt ist. Dennoch ist diese Methode nicht einwandsfrei. Es ändert sich nämlich durch den primären Strom die Concentration der Zinklösung an Zinksalz und auch an gelöstem Quecksilber. Hierdurch entstehen natürlich gleichfalls Potentialunterschiede, und diese stören die Concentrationsbestimmung des Zinks. Meyer glaubt die viel zu geringen Werthe, die Des Coudres für die Diffusionsconstante erhielt, so erklären zu sollen. Meyer änderte die Anordnung in folgender Weise ab. Er setzte ein Element zusammen aus Amalgam–Zinksulfat–Amalgam. Die eine Quantität Amalgam befand sich in einem Glasrohr, das unten durch ein engmaschiges, gefirniſstes Drahtnetz abgeschlossen war. Die Maschen waren so eng, daſs die Capillarkraft eine Amalgamschicht von 1 cm Höhe nicht durchfallen lieſs. Dieses Rohr tauchte in verdünnte Schwefelsäure ein gegenüber einer Platinelektrode. Zwischen letzterer und dem Amalgam schickte Meyer einen so regulirten Strom hindurch, daſs gerade so viel Zink aus der untersten Schicht des Amalgams hinausgeschafft wurde, als durch Diffusion von oben her sich ersetzte, das Amalgam also unten gerade zinkfrei erhalten blieb. Zur Controle dieser Versuchsbedingung wurde die elektromotorische Kraft zwischen der untersten Amalgamschicht und einer zweiten in die Schwefelsäure tauchenden Platinelektrode von Zeit zu Zeit bestimmt, die gleich dem Potential von reinem Quecksilber gegen Platin in Schwefelsäure sein müſste. Das Zink diffundirte in der Amalgamschicht also von oben nach unten hin, wobei die oberste Schicht fortgesetzt ärmer an Zink wurde. Es konnte der Fortschritt dieses Vorganges durch Messung der Potentialdifferenz: oberste Amalgamschicht–$ZnSO_4$–unverändertes Amalgam, verfolgt werden, die sich dem für Quecksilber–$ZnSO_4$–unverändertes Amalgam gültigen Werthe immer mehr annäherte. Die Formeln, um aus den Potentialunterschieden die Zinkconcentrationen zu berechnen, sind von Meyer früher[1]) entwickelt worden. Die Methode ist natür-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 477.

lich nur anwendbar für Metalle, die positiver als Quecksilber sind, weil sonst bei der Elektrolyse aus der unteren Fläche des Amalgams nicht die Ionen des gelösten Metalls, sondern Quecksilberionen austreten würden. Für Zink, Cadmium und Blei gab die Methode brauchbare Zahlen, beim Kupfer traten aber Erscheinungen auf, die Meyer zu dem Schlusse führten, dafs aus ganz verdünnten Kupferamalgamen neben Kupferionen auch Quecksilberionen abgeschieden werden. Die Amalgame von Zink, Cadmium und Blei indessen verhalten sich elektrometrisch bis zu Concentrationen von 0,0016 Proc. herab, wie diese Metalle im reinen Zustande selbst. Wenn die unterste Schicht der Amalgame somit das Quecksilberpotential besafs, waren die Concentrationen desselben jedenfalls weit kleiner. Die ursprüngliche Concentration der Amalgame betrug durchweg 0,1 Proc. Metall, nur ein Zinkamalgam von 0,04 Proc. wurde untersucht. Die Ableitung der Formeln, nach welchen Meyer die in obiger Weise erhaltenen Versuchsdaten zur Berechnung der Diffusionsconstanten benutzt, kann hier nicht wiedergegeben werden. Es sollen in folgender Tabelle nur die gewonnenen Resultate Platz finden. Es bedeutet k die Diffusionsconstante, t^0 die Temperatur, K die Kraft in Kilogrammen, welche der osmotische Druck auf 1 g-Atom ausübt, um dieses mit der Geschwindigkeit 1 cm-sec. zu bewegen, l die nach der Theorie von Riecke aus dem Diffusionscoëfficienten berechnete mittlere Weglänge der Atome (die Metalle sind im Quecksilber einatomig, wie früher von Meyer nachgewiesen wurde), u die mittlere Geschwindigkeit der Atome. Die Zahlen für das Gold sind in anderer Weise von Roberts-Austen[1]) bestimmt und zum Vergleich mit beigefügt worden.

	$k \frac{cm^2}{Stdn.}$	$k \frac{cm^2}{Tag}$	t^0	K kg Gew.	$l . 10^8$	$u \frac{m}{sec.}$
Zn . .	0,087	2,09	15	$1{,}00 . 10^9$	0,231	332,2
Cd . .	0,065	1,56	15	$1{,}35 . 10^9$	0,266	253,1
Pb . .	0,057	1,37	15,6	$1{,}61 . 10^9$	0,270	186,4
An . .	—	0,72	11	$2{,}88 . 10^9$	0,137	189,3

R.

H. J. Hamburger. Ueber einen Apparat zur Untersuchung der Gesetze der Filtration und Osmose von bewegten Flüssigkeiten durch homogene Membranen[2]). — Um die physiologisch interessante

[1]) JB. f. 1896, S. 23. — [2]) Arch. néerland. 30, 353—369; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 823—825.

Frage zu entscheiden, wie die Absorption von Flüssigkeiten durch die organischen Membranen vor sich geht, ob dabei eine specifische Lebensthätigkeit der Gewebe in Frage kommt, oder ob der Vorgang ein rein mechanischer ist, benöthigte Hamburger einer halbdurchlässigen Wand, die ausgedehnt, haltbar und zugleich doch nicht stärker war, als sonst die organischen Häute und Gewebe. Es gelang ihm, eine solche Wand dadurch herzustellen, dafs ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz in Gelatinelösung getaucht und danach getrocknet wurde. Die osmotischen Versuche liefsen sich mit Hülfe dieses Apparates gut ausführen, und es dürfte diese Vorrichtung auch für rein physikalische Messungen bisweilen von Nutzen sein. Die speciellen Resultate, zu denen Hamburger gelangte, bieten nur physiologisches Interesse. Im Wesentlichen ergaben sie, dafs die Annahme besonderer Lebensfunctionen bei den organischen Geweben nicht nöthig ist, um die Absorptionsvorgänge im Körper zu erklären. *R.*

W. Sutherland. Ueber die Ursachen des osmotischen Druckes und die Einfachheit der Gesetze verdünnter Lösungen [1]). — Unter der Annahme, dafs eine halbdurchlässige Wand ein netzartiges Gefüge darstellt, dessen Maschen bestimmte Molekülgattungen nicht hindurchlassen, leitet Sutherland auf kinetischer Grundlage das Grundgesetz der osmotischen Erscheinungen her. Dafs eine gelöste Substanz sich gerade so verhält, als wäre sie im gasförmigen Zustande zugegen, ergiebt sich danach von selbst. Auch die Annahme einer elektrolytischen Dissociation steht mit diesen kinetischen Erörterungen im Einklange, wie zum Schlusse ausgeführt wird. *R.*

A. Naccari. Directe Messungen des osmotischen Druckes [2]). — Naccari führte eine Anzahl Bestimmungen mit dem Pfeffer'schen Osmometer aus. Die halbdurchlässige Wand bestand aus einem Ferrocyankupferniederschlage, welcher in eine Thonwand eingelagert war. Der osmotische Druck wurde an einem angesetzten Quecksilbermanometer abgelesen. Für eine 4 proc. Lösung von Glucose fand Naccari im Mittel den osmotischen Druck von 37,6 cm bei 0°, was mit der theoretisch berechneten Zahl (37,6 cm) vorzüglich übereinstimmt. In gleicher Weise ergaben 4 proc. Lösungen von Salicin und Mannit sehr befriedigende Resultate. Der osmotische Druck einer 4 proc. Lösung von Antipyrin wurde

---

[1]) Phil. Mag. [5] 44, 493—498. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, 32—37.

jedoch zu grofs gefunden (37,3 cm statt 36,1 cm), obgleich die Gefrierpunktsdepression der Lösung normal war, eine Verunreinigung der Substanz also nicht vorliegen konnte. Von den Ergebnissen einiger Versuche mit anderen Substanzen verdient hervorgehoben zu werden, dafs von vier Membranen, die für Zucker undurchlässig waren, nur drei ebenfalls Glycerin zurückhielten, die vierte hingegen hierfür durchlässig war. Dies beweist, dafs die Membranen trotz sorgfältiger und ganz gleichmäfsiger Herstellung doch verschiedene Eigenschaften haben können. Auch früher hatte Naccari schon die gleiche Erfahrung gemacht. *R.*

H. Köppe. Ueber den osmotischen Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen[1]). — H. Köppe berichtet über den osmotischen Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen. Den osmotischen Druck bestimmt er im Blutplasma mittelst des *Hämatokrits*[2]). Seine Messungen beweisen, dafs der osmotische Druck des Blutplasmas durch Einführung von Kochsalzlösung in den Magen zunimmt. Um diese Erscheinung zu erklären, nimmt Köppe an, dafs die Magenwand für freie Chlorionen nicht durchlässig ist, wohl aber für die nichtdissociirten Chlornatriummolekeln. Damit Salzsäure im Magen entsteht, ist erforderlich, dafs aus dem Plasma entweder OH-Ionen aus- oder H-Ionen eintreten. In beiden Fällen wird das Plasma alkalisch, was auch Versuche von Köppe bestätigen. Die Chlorionen spielen demnach nur die Rolle eines Reizes, weil ohne ihre Anwesenheit keine Säurebildung im Magensafte eintritt. Es ist interessant, dafs Salzsäure, die man ins Blut einführt, nicht in den Magen übergeht, andererseits aus Brom- und Jodkalium im Magen die entsprechenden Säuren entstehen. Die Salzsäurebildung im Magen wird so erklärt, dafs die Chlorionen im Magen festgehalten werden, Natriumionen in Plasma auswandern, durch H-Ionen ersetzt werden und ein Ueberschufs von OH-Ionen im Plasma auftritt, wodurch thatsächlich nach der Kochsalzeinnahme der Harn alkalisch reagirt. *Wr.*

Hans Köppe. Der osmotische Druck als Ursache des Stoffaustausches zwischen rothen Blutkörperchen und Salzlösungen[3]). — Verfasser hatte früher gezeigt, dafs man mit Hülfe der Volumbestimmung von Blutkörperchen (Hämatokritmethode) in verschieden concentrirten Salzlösungen den Dissociationsgrad der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 179—180; Ref.: Arch. f. d. ges. Physiol. **62**, 567—602. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 261. — [3]) Pflüger's Arch. f. Physiol. **67**, 189—206.

betreffenden Salzlösung bestimmen könne, ähnlich wie es Hamburger und Donders gemacht haben. Es ergiebt sich indefs in vielen Fällen eine sehr schlechte Uebereinstimmung zwischen den hämatokritisch gewonnenen Zahlen und den Werthen, welche nach anderen Methoden gefunden sind. Verfasser findet die Erklärung in der Thatsache, dafs die Blutscheiben für viele Stoffe und Ionen durchlässig sind, so dafs letztere keinen osmotischen Druck auf die Blutscheiben ausüben können. Die Blutscheiben verhalten sich in derartigen Lösungen wie in destillirtem Wasser: die Flüssigkeit wird lackfarben. Die Blutscheiben sind durchlässig für: Wasser, Harnstoff, $NH_4^{\cdot}$, CO_3'', Cl'; dagegen undurchlässig für: SO_4'', $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$. Dementsprechend ist die Uebereinstimmung der anderweit gefundenen Werthe für den Dissociationsgrad mit den früher vom Verfasser gefundenen bei Natrium- und Kaliumsulfat gut, bei $NaCl$, KCl, Na_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$ mittelmäfsig, bei $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl und Harnstoff schlecht. Die Erklärung, weshalb die Uebereinstimmung bei solchen Salzen, bei denen nur das eine Ion die Zellwand passiren kann, nicht gut ist, macht Schwierigkeiten, da ja die Ionen nicht unabhängig in osmotisches Gleichgewicht treten können, sondern stets äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen vorhanden sein müssen. Verfasser findet hierfür die Erklärung in der stets vorhandenen Kohlensäure, deren Ionen $H^{\cdot}$ und CO_3'' resp. HCO_3' die Zellwand frei passiren können. Es läfst sich voraussagen, dafs mit Kohlensäure gesättigte Blutscheiben eine KCl- oder $NaCl$-Lösung alkalisch machen müssen, eine Lösung von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 dagegen nicht. Der Versuch bestätigt diese Folgerung. *Lt.*

A. A. Noyes und Ch. G. Abbot. Bestimmung des osmotischen Druckes mittelst Dampfdruckmessungen [1]. — Die Arbeit zerfällt in einen theoretischen und einen experimentellen Theil. In ersterem wird eine Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck abgeleitet, ferner eine solche zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit. Für die im zweiten Theile aufgeführten Versuche bedienten sich die Verfasser des reinen Aethyläthers als Lösungsmittel und des Naphtalins und Azobenzols als gelöster Stoffe. Die Dampfdruckmessung geschah mittelst Quecksilbermanometer und Kathetometer auf 0,02 mm, die Temperaturmessung auf 0,002° mit Hülfe eines Widerstandsthermometers. Bei beiden untersuchten Substanzen gilt mit grofser Annäherung das Gesetz von der Gleichheit des Druckes

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 56—77.

im gasförmigen und gelösten Zustande. Auch das Product Pv weist eine bemerkenswerthe Constanz auf. Durch die Untersuchung wird die Gültigkeit der Gasgesetze auch für ziemlich concentrirte Lösungen bewiesen. *Bs.*

W. Ostwald. Betrachtungen über die Dampfdrucke gegenseitig löslicher Flüssigkeiten[1]). — Ebenso wie die Gase stets vollkommen mit einander mischbar sind, ist dies wahrscheinlich auch bei allen Dämpfen der Fall und zwar bis abwärts zur kritischen Temperatur. Bei dieser müssen dann folglich auch die Flüssigkeiten vollständig mischbar sein. Unterhalb dieser Temperatur hat man die beiden Fälle der vollständigen und der unvollständigen Mischungsfähigkeit. Im ersteren Falle verlaufen die Dampfdruckcurven beider Componenten so, dafs mit steigendem Procentgehalt die Tension der einen Flüssigkeit von 0 an stetig zunimmt bis zum Dampfdruckwerth der reinen Substanz, während die Tension der anderen in gleicher Weise abnimmt. Wenn die Summencurve ein Maximum oder Minimum giebt, so tritt an dieser Stelle ein Gemisch auf, das in flüssiger Gestalt wie als Dampf die gleiche Zusammensetzung hat und daher durch Destillation nicht in seine Bestandtheile getrennt werden kann. Im Falle der theilweisen Mischbarkeit existiren bekanntlich immer zwei gegenseitig gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die aber den gleichen Dampfdruck für jede der beiden Componenten haben. Für die Fälle, wo die Concentration der einen Componente kleiner ist als in dem gesättigten Gemisch, in welches sie mit geringeren Mengen eintritt, bleiben die Verhältnisse die gleichen wie oben. Für die zwischen den beiderseitigen Grenzfällen der gesättigten Lösungen liegenden Gemische müssen die Dampfdruckcurven beider Componenten s-förmig verlaufen, wie Ostwald näher ausführt. Theile dieser Curven wären experimentell zu realisiren, wenn es gelänge, übersättigte Lösungen einer Flüssigkeit in einer anderen herzustellen, worüber bis jetzt freilich noch nichts bekannt ist. Das Zwischenintervall zwischen den beiden gesättigten Lösungen wird mit steigender Temperatur stetig kleiner und verschwindet schliefslich — bei der kritischen Lösungstemperatur — ganz, so dafs dann vollkommene Mischbarkeit eintritt. Betreffs einiger speciellerer Schlüsse, die sich für den Verlauf der Curven ergaben, sei auf die Ausführungen und Figuren der Abhandlung verwiesen. *R.*

F. Folkman. Eine tonometrische Untersuchungsmethode

[1]) Ann. Phys. 63, 336—341.

für Lösungen [vorläufige Mittheilung][1]). — Zwei Lösungen, die sich in einem mit dem Dampfe des Lösungsmittels gesättigten Medium befinden, absorbiren caeteris paribus Mengen von Lösungsmitteln, die der Dampfspannung desselben umgekehrt proportional sind. Bezeichnet v die absolute Absorptionsgeschwindigkeit, s die specifische $= \frac{v}{p}$ (p = Concentration der Lösung), $k = Ms$ die molekulare (M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes), so ist k proportional der relativen Molekularmenge i: $k = i.Const.$ Versuche ergaben eine Uebereinstimmung mit dieser Theorie. *Br.*

Philipp Folkman. Tonometrische Untersuchungsmethode für Lösungen[2]). — Die vom Verfasser (J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 289) entwickelte Formel $k = M.s = i.Const$ gestattet nach Feststellung der Constante für Körper mit bekanntem M und i, die Bestimmung von M, falls i bekannt, und umgekehrt. Die Versuche werden in der Weise ausgeführt, dafs gleich grofse Krystallisirschalen mit den zu untersuchenden Lösungen in ein gröfseres Gefäfs mit aufgeschliffenem Deckel, dessen Boden mit dem Lösungsmittel bedeckt ist, gestellt, dann in bestimmten Zeitintervallen h herausgenommen und gewogen werden. Als Zeiteinheit werden 1000 Stunden angenommen. Aus der Gewichtszunahme a wird die absolute $\left(v = \frac{a.1000}{h}\right)$ und daraus die specifische Absorptionsgeschwindigkeit $\left(s = \frac{v}{p}, p = \text{Concentration}\right)$ berechnet. Der Sättigungsgrad des in dem Gefäfs befindlichen Dampfes kann durch die Gewichtsconstanz resp. -abnahme eines das Lösungsmittel enthaltenden Schälchens bestimmt werden. Als Lösungsmittel benutzte der Verfasser Wasser und Benzol. Untersucht wurden: Zucker, Citronensäure, Weinsäure, Harnstoff, Zinksulfat, Naphtalin, Campher, Benzoësäure und Pikrinsäure. Die mittleren Schwankungen betrugen für Zucker 8,4 Proc., für Citronensäure 4,9 Proc. *Br.*

Emil Petersen. Die Dampfdruckverminderung des Methylalkohols[3]). — Zur Bestimmung der Dampfdruckverminderung, welche verschiedene Stoffe durch ihre Lösungen in Methylalkohol verursachen, wurden die Siedepunkte sowohl des reinen Methylalkohols sowie methylalkoholischer Lösungen von 10 Stoffen unter

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 289; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 170. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 334—338; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 690—691. — [3]) Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 6, naturvidensk. og math. Afd. 8, 77—101.

Drucken zwischen 700 bis über 800 mm bestimmt. Benutzt wurde ein Beckmann'scher Siedepunktsapparat mit Luftreservoir und Oelmanometer. Das Molekulargewicht des flüssigen Methylalkohols vermindert sich nach den Versuchen von 42,1 bis 35,5, wenn die Temperatur von ca. 64 bis 68° steigt. Die aus der Dampfdruckverminderung hervorgehende Association der Moleküle im flüssigen Alkohol ist kleiner als die von Ramsay und Shields aus der Oberflächenspannung gefundene. *Y.*

Harry C. Jones und Stephen H. King. The dissociation of electrolytes as measured by the boiling-point method [1]. — Verfasser weisen auf die Wichtigkeit von Bestimmungen der Dissociation in anderen als in wässerigen Lösungen hin, namentlich wegen des von Thomson und Nernst nachgewiesenen Zusammenhanges zwischen der dissociirenden Kraft und der Dielektricitätsconstante. Ferner betonen sie die Zweckmässigkeit der Siedepunktsmethode für organische Lösungsmittel und theilen einige vorläufige nach dieser Richtung angestellte Versuche mit. Es wurden die Siedepunkte verschieden concentrirter Lösungen von Jodkalium und Natriumacetat in Alkohol im Beckmann'schen Siedepunktapparat (verbesserte Form) bestimmt und aus der Molekularsteigerung (11,5°) und den beobachteten Siedepunktserhöhungen die Dissociation berechnet. Das Jodkalium ist nach diesen Versuchen in Alkohol dreimal schwächer dissociirt als in Wasser, was mit dem Verhältnifs der Dielektricitätsconstanten dieser beiden Lösungsmittel übereinstimmt. Die Versuche sollen mit gröfster Sorgfalt fortgesetzt werden. *Br.*

P. Fuchs. Zur Ermittelung der Siedepunktserhöhung zwecks Molekulargewichtsbestimmungen [2]. — Fuchs giebt eine Anzahl von constructiven Neuerungen an, durch welche der Beckmann'sche Siedeapparat vervollkommnet werden soll. Die wesentlichste darunter ist wohl die, dafs der Apparat in sich selbst stabil gemacht ist, so dafs er keiner Stützen oder Stative mehr bedarf. Weitere Verbesserungen betreffen den Dampfmantel, die Einsetzung des Thermometers und die Regulirung des Abflusses aus dem Rückflufskühler. Nähere Angaben sind ohne Zeichnung nur schwer möglich und es sei darum dieserhalb auf die Arbeit selbst verwiesen. *R.*

R. Lespieau. Ebullioscopie de quelques sels en solution éthérée [3]. — Lespieau bestimmt die Siedepunktserhöhung des

---

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 753—756. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 72—76. — [3]) Compt. rend. **125**, 1094—1096.

Aethers durch Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Antimonchlorid und krystallwasserhaltiges Uranylnitrat. Bei den ersten vier Salzen nähert sich das scheinbare Molekulargewicht mit steigender Verdünnung dem Werthe für das undissociirte Molekül, in concentrirter Lösung ist es gröſser, während beim Uranylnitrat der Grenzwerth das Doppelte des wirklichen Molekulargewichtes beträgt und mit steigender Concentration sinkt (!). Leider ist das mitgetheilte Zahlenmaterial zur Beurtheilung dieses merkwürdigen Resultates höchst unvollständig. *Bs.*

H. J. Steuber. Einige Siedepunktsbestimmungen[1]). — Löst man in wässerigem Alkohol einen in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Körper, so wird die Dampfspannung des Alkohols erhöht, der Siedepunkt der wässerig-alkoholischen Lösung also erniedrigt; andererseits wird durch Auflösen dieses Körpers der Dampfdruck des Wassers erniedrigt, der Siedepunkt der Lösung also erhöht, und zwar ist, wie Mac Intosh gezeigt hat (Journ. of physic. Chem. 1, 474), diejenige Siedepunktserhöhung, die durch zwei gleichzeitig in Wasser gelöste Körper hervorgerufen wird, gröſser als die, die sich additiv berechnen läſst; theoretisch läſst sich in diesem Falle nicht entscheiden, welcher Einfluſs überwiegt. Der Verfasser untersuchte die Siedepunkte von wässerig-alkoholischen Zucker- und Kochsalzlösungen. Der Siedepunkt einer 8,37 g Alkohol auf 1 kg Wasser enthaltenden Lösung, welcher 0,450° unter dem Siedepunkt des reinen Wassers lag, wurde durch Zusätze von 2,79 bis 54,45 g Kochsalz pro Kilo Wasser um 0,040 bis 0,840° erhöht; für eine 18,53 g Alkohol auf 1 kg Wasser enthaltende Lösung, deren Siedepunkt um 1,585° tiefer als der Siedepunkt des Wassers lag, wurden bei Zusätzen von 8,54 bis 123,39 g Kochsalz pro Kilo Wasser Siedepunktserhöhungen von 0,065 bis 1,365° beobachtet. Aus der ersten Versuchsreihe ergeben sich für das Kochsalz Molekulargewichte, die mit zunehmender Concentration von 46,5 auf 33,5 herabsinken, aus der zweiten von 68,2 auf 47,0. Durch Rohrzucker wird der Siedepunkt von wässerigem Alkohol nur wenig erhöht; so z. B. steigt der Siedepunkt von 80 proc. Alkohol auf Zusatz von 110 g Zucker pro Kilo Wasser nur um 0,060°. *Br.*

J. K. Haywood. Schwefel und Toluol[2]). — Ein Gemisch von Schwefel und Toluol wurde in einem Beckmann'schen Siedeapparat erhitzt. Das Thermometer tauchte dabei in die obere der sich bildenden beiden Flüssigkeitsschichten ein. Während das reine

[1]) J. physic. Chem. 1, 643—646. — [2]) Daselbst, S. 232—233.

Toluol bei 110° kochte, zeigte das gemischte System einen Siedepunkt von 112,05°. Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen wurde durch Interpolation aus den Zahlen von Alexejew berechnet. Es ergab sich für die eine ein Gehalt an Schwefel von 33 Proc., für die andere von 92,5 Proc. Wenn an Stelle des Toluols Xylol vom Siedepunkt 138,95° verwendet wurde, siedeten die Schwefellösungen bei 143°. Die Siedepunkte lagen also beide Male zwischen denen der reinen Componenten. Haywood discutirt im Anschlufs hieran die für ähnliche Systeme möglichen beiden Fälle, dafs nämlich der Siedepunkt, wie hier, zwischen denjenigen beider Componenten liegt, oder unterhalb derselben, wie bei Naphtalin und Wasser. *R.*

Kryoskopie.

Kl. Kistjakowsky. Zur van 't Hoff-Arrhenius'schen Theorie der Lösungen[1]). — Da die Formel van 't Hoff's für die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von dem Molekulargewicht der gelösten Substanz

$$\varDelta t = \iota . \frac{R T^2}{Q . n},$$

für concentrirte Lösungen nicht immer befriedigende Resultate ergiebt, und die Abweichungen von der Lösungswärme abzuhängen scheinen, so schlägt der Verfasser die Einschaltung eines Factors *F* (Digamma) vor:

$$\varDelta t = (\iota + F) \frac{R T^2}{Q . n}$$

oder

$$\text{(I)} \quad \ldots\ldots \quad \varDelta t = (\iota + F) \cdot \frac{R \tau T'}{Q n},$$

wo T' die beobachtete absolute Schmelztemperatur bedeutet. Unter Heranziehung der Gröfse der Lösungswärme erhält man hieraus:

$$\text{(II)} \quad \ldots\ldots \quad \varDelta t = \frac{T\left(\iota \cdot \frac{R T'}{n} + \alpha\right)}{Q}.$$

α ist die Wärme, ausgeschieden beim Verdünnen von n kg mit 1 kg des Lösungsmittels; daraus folgt:

$$F = lg - \iota = \frac{\alpha . n}{R T},$$

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 286—287; Ref.: Chem. Centr. **68**, **II**, **325**.

lg ist die relative Zahl der Moleküle, berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung. Der Formel II kann man sich nur in Fällen bedienen, wo die Verdünnungswärme genau bekannt ist, und wo bei steigender Concentration keine complexen Moleküle entstehen (vergl. Kistjakowsky, Zeitschr. physik. Chem. 6, 97). Bei Versuchen mit Salzsäurelösungen zeigte die Berechnung gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung. *Br.*

W. Meyerhoffer. Ueber einige Abänderungen am Beckmann'schen Apparate[1]). — Meyerhoffer beschreibt einige von ihm mit gutem Erfolge an diesem Apparate angebrachte Neuerungen. Zunächst empfiehlt er zur Rührung einen mittelst Heifsluftmotor betriebenen Witt'schen Rührer, in dessen hohler Axe sich das Beckmann'sche Thermometer befindet. Auch dem Gefriergefäfse selbst giebt er eine etwas veränderte Form, die eine zweckmäfsigere Stellung des Ansatzrohres ermöglicht und dadurch das Einbringen fester Substanz leichter macht. Die einzelnen Portionen der letzteren schliefst Meyerhoffer in kleine Paraffinkapseln ein und vermeidet dadurch das bisher immer sehr störend empfundene Hängenbleiben einzelner Körnchen an den Gefäfswänden. Einen neuen Impfstift zur Aufhebung der Unterkühlung construirte er in Gestalt eines dünnen Glasröhrchens mit eingeschmolzener Capillare, das mittelst eines Wasserstromes innerlich gekühlt werden kann. Natürlich eignet diese Vorrichtung sich nur für Lösungsmittel, die weit über 0° erstarren. *R.*

F. M. Raoult. Nähere Angaben über die Methode der Präcisionskryoskopie[2]). — Um den Einflufs der Kältestrahlung aus dem Kühlgefäfse in das Gefriergefäfs zu vermeiden, mufs die Temperatur des Kühlgefäfses so gewählt werden, dafs sie mit der Convergenztemperatur der untersuchten Lösung zusammenfällt. Raoult giebt zwei Methoden an, diese letztere wichtige Gröfse zu bestimmen. Im Wesentlichen bestehen sie darin, dafs man den Gang des Thermometers bei constanter Rührung beobachtet. Steigt dasselbe an, so wird die Kältemischung abgekühlt, fällt es dagegen, so wird die Temperatur des Kühlgefäfses erhöht, bis eine Constanz der Thermometereinstellung erreicht wird. Bei der von Raoult benutzten Aetherkühlung ist das Verfahren nicht allzu schwer auszuführen. Raoult macht ferner noch einige Angaben über die Gröfse und Gestalt seines Gefriergefäfses, das übrigens nicht aus dickem Glase besteht, wie Ponsot annahm, sondern aus ganz dünnwandigem. Der Einflufs der Aufsentemperatur auf

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 619—625. — [2]) Compt. rend. 124, 851—854.

die Lage des Convergenzpunktes ist verschwindend, wie Raoult an einigen Versuchen darlegt. Der Abschluſs der Strahlung nach auſsen braucht daher nicht übermäſsig sorgfältig angestrebt zu werden. Schlieſslich wird noch auf die Nullpunktsvariationen der Thermometer hingewiesen, die im Laufe eines Tages, oft sogar schon in einigen Stunden, so viel betragen können, daſs die Grenze der Messungsfehler überschritten wird. Soweit diese Aenderungen auf dem Temperaturwechsel beruhen, dem das Thermometer durch Aufbewahren bei Zimmertemperatur ausgesetzt ist, können dieselben vermieden werden, wenn man das Thermometer in einem Eisschrank unterbringt, sobald es nicht benutzt wird. Andere Fehler aber verursachen die Schwankungen des Barometerstandes durch Zusammenpressen des Quecksilbergefäſses. Leider ist bisher noch kein Weg bekannt, diese Variationen mit absoluter Sicherheit zu eliminiren. Raoult schlägt deshalb vor, jede Gefrierpunktsbestimmung einer Lösung zwischen zwei Bestimmungen des 0°-Punktes in reinem Wasser einzuschlieſsen, wodurch die Messungen zwar langwieriger werden, aber doch bedeutend an Zuverlässigkeit gewinnen. *R.*

F. M. Raoult. Einfluſs der Unterkühlung auf den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Chlornatrium und Alkohol[1]). — Wird eine Lösung bei Bestimmung des Gefrierpunktes erst unterkühlt, so fällt bei dem Eintreten der Krystallisation stets eine beträchtliche Menge Eis aus. Der Gefrierpunkt wird hierdurch beeinfluſst, indem die Concentration der mit dem Eis in Gleichgewicht befindlichen Lösung durch die Verminderung des Lösungsmittels vergröſsert wird und folglich auch die beobachtete Depression zu groſs ausfällt. Raoult hatte früher, um diese Fehlerquelle in Rechnung zu ziehen, eine Formel aufgestellt: $C = C'(1 - KS)$. Es bedeutet hier C die correcte Erniedrigung des Gefrierpunktes, C' die bei der vorangegangenen Unterkühlung von S^0 beobachtete und K eine Constante, die denselben Werth behält, so lange die Lösung und die Versuchsbedingungen die gleichen bleiben. Weil die Anforderungen an die Genauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen heute bedeutend gewachsen sind, unternahm Raoult eine neuerliche Prüfung der obigen Formel. Er stellte dazu die Gefrierpunkte von Kochsalz- und Alkohollösungen fest, indem er der Unterkühlung bestimmte Werthe willkürlich ertheilte. Durch graphische Interpolation berechnete er dann die einer Unterkühlung $S = 0$ entsprechende

[1]) Compt. rend. **124**, 885—889.

correcte Gefrierpunktsdepression. Wie die folgende Tabelle zeigt, bestätigte sich die Annahme, dafs K von der Concentration unabhängig bleibt, durchaus nicht; der Werth stieg vielmehr bei zunehmender Verdünnung bis auf mehr als das Doppelte an.

	Gramm Substanz in 100 g H_2O	C Gefrierpunkts-erniedrigung für $S = 0^\circ$	Molekulare Erniedrigung	K
Na Cl M = 58,5	5,850	3,4237	34,23	0,0084
	2,859	1,6754	34,28	0,0101
	1,400	0,8211	34,31	0,0135
	0,690	0,4077	34,56	0,0165
	0,341	0,2073	35,56	0,0191
	0,176	0,1098	36,43	0,0234
Alkohol M = 46	5,014	1,9900	18,26	0,0127
	2,418	0,9645	18,34	0,0140
	1,195	0,4760	18,32	0,0159
	0,595	0,2367	18,29	0,0180
	0,301	0,1207	18,34	0,0243
	0,151	0,0600	18,28	0,0252

Die gewöhnliche Berechnungsweise von C nach der obigen Formel ist daher unzureichend, wenn eine gröfsere Genauigkeit als 0,01° für die Gefrierpunktsmessung verlangt wird. Dann führt nur ein Extrapolationsverfahren sicher zum Ziel. Für das Chlornatrium nehmen die Molekulardepressionen mit abnehmender Concentration stetig zu und nähern sich dem von der Arrhenius'schen Ionentheorie verlangten Werthe 37,4 stetig an. Der Alkohol dagegen zeigt das den Nichtelektrolyten entsprechende Verhalten. Die Depression beträgt hier für alle Concentrationen gleichmäfsig 18,3. *R.*

F. M. Raoult. Einflufs der Unterkühlung auf den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Chlorkalium und Rohrzucker [1]. — Genau in der gleichen Weise und unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie früher das Natriumchlorid und der Aethylalkohol, wurden Kaliumchlorid und Rohrzucker auf ihr kryoskopisches Verhalten untersucht. Die umstehende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate, K bedeutet den Ueberschmelzungscoëfficienten (s. vorsteh. Ref.). Wie ersichtlich, nehmen die Molekulardepressionen beim Kaliumchlorid mit steigender Verdünnung zu und nähern sich dem von der Dissociationstheorie geforderten Grenzwerthe an.

[1]) Compt. rend. 125, 751—755.

	Gramm Substanz in 100 g H_2O	Gefrierpunktserniedrigung für $S = 0^0$	Molekulare Erniedrigung	*K*
KCl M = 74,5	7,460	3,2864	32,82	0,013
	3,590	1,6012	32,24	0,014
	1,766	0,7991	33,72	0,013
	0,875	0,4007	34,12	0,014
	0,436	0,2006	34,62	0,013
	0,2171	0,1031	35,38	0,011
	0,1080	0,0509	35,11	0,013
Rohrzucker M = 342	34,565	2,0897	20,79	0,015
	17,292	0,9892	19,59	0,016
	8,550	0,4806	19,22	0,016
	4,2756	0,2372	18,97	0,015
	2,2311	0,1230	18,85	0,016
	0,9729	0,0532	18,70	0,015

Die Zahlen sind in guter Uebereinstimmung mit den kürzlich von Abegg und Loomis erhaltenen Resultaten, weichen aber weit von denen Ponsot's ab. Beim Rohrzucker ist die Molekulardepression im Wesentlichen constant, wie es die Arrhenius'sche Theorie für die Nichtelektrolyte verlangt. Eine kleine Abnahme derselben macht sich bei fallender Concentration geltend. Der Grenzwerth für unendliche Verdünnung scheint 18,72 zu sein. Der Coëfficient *K* ist hier — im Gegensatz zu den Beobachtungen bei Natriumchlorid und Alkohol — nahezu constant und trifft fast genau mit dem Werthe zusammen, der theoretisch nach einer früher von Raoult gegebenen Formel zu berechnen ist. Worauf die Inconstanz von *K* in den erwähnten Fällen zurückzuführen ist, vermag Raoult nicht anzugeben. Er hält es nicht für ausgeschlossen, dafs sich in die Beobachtungen ein constanter, der Unterkühlung proportionaler Fehler eingeschlichen hat. Die Genauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen nach der von Raoult angegebenen graphischen Methode würde hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt werden. *R.*

A. Ponsot. Ueber ein Mittel, die Zuverlässigkeit kryoskopischer Methoden zu prüfen[1]. — Ponsot entwickelte eine angenäherte Formel für die Ueberschmelzungsconstante, die bei brauchbaren Messungen sich als wahre Constante erweisen soll,

[1]) Compt. rend. **124**, 1227—1230.

bei unbrauchbaren Messungen aber veränderlich ist. An einigen Serien von Gefrierpunktsbestimmungen wird das Prüfungsverfahren demonstrirt und zum Nachweis benutzt, dafs die Raoult'schen [1]) Versuche mit verdünnten Natriumchloridlösungen unzuverlässig seien. *R.*

A. Ponsot. Kryoskopische Untersuchungen [2]). — Ponsot führte eine Reihe neuer Gefrierpunktsbestimmungen mit einem Apparate aus, der im Wesentlichen dem früher von Raoult angegebenen nachgebildet war. Einige Verbesserungen hatten vor Allem den Zweck, die Wärmeeinstrahlung möglichst zu verhüten; es wurde deshalb z. B. auch der Deckel des Gefriergefäfses durch eine aufgesetzte, Kältemischung enthaltende Metallschale geschützt. Die möglichst vollständige Durchrührung der gefrierenden Lösung erreichte Ponsot, indem er nicht einen einfachen Rührer, sondern ein ganzes System von Platinstreifen und -drähten benutzte, die am Thermometer angebracht waren und die ganze Flüssigkeitsmenge wie ein Netz erfüllten. Diese Rührvorrichtung wurde nicht, wie gewöhnlich, in verticaler Richtung bewegt, sondern durch langsames Hin- und Herdrehen des Thermometers um seine Axe, was sich als zweckmäfsiger erwies wie die fortgesetzte Rotation im gleichen Sinne. Die Versuchsmethode bestand im Wesentlichen darin, dafs die Lösung im schwach unterkühlten Zustande in ein Kältebad gebracht wurde, dessen Temperatur nur um wenige Hundertstel Grad von der ihrigen verschieden war. Ponsot wollte hierdurch eine Art „thermischer Isolirung" des Gefriergefäfses erreichen. Die Temperatur stieg dann in Folge des Zurückgehens der Unterkühlung allmählich bis zu einem Maximum an, das Ponsot als wahren Gefrierpunkt der Lösung annehmen zu können glaubt. Das Kältebad macht zwar, wie er selbst zugiebt, seinen Einflufs dadurch geltend, dafs es die Gleichgewichtstemperatur unter den wahren Gefrierpunkt der Lösung herabdrückt; andererseits bedingt aber die Rührung durch mechanische Wärmeerzeugung eine Erhöhung der Temperatur und compensirt den ersten Fehler so, dafs etwa nur 0,001° Differenz zwischen beobachtetem und wahrem Gefrierpunkte übrig bleibt. Experimentelle Belege für die Richtigkeit dieser Annahme giebt Ponsot freilich nicht. Dafs er bei mehrfach wiederholten Messungen nach derselben Methode übereinstimmende Resultate erhielt, kann nicht die Garantie geben, dafs keine methodischen Fehler vorlagen. Von der Fehlerquelle, welche das theilweise

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 88. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 395—405.

Ausfrieren des Lösungsmittels und die dadurch bedingte Concentrationsänderung bedingen, machte sich Ponsot in der Weise frei, dafs er die Lösung nach Eintritt des thermischen Gleichgewichtes und nach Bestimmung des Gefrierpunktes von dem Eise abgofs und ihren Gehalt an gelöster Substanz (Rohrzucker) mittelst Saccharimeter feststellte. Die hieraus zu berechnende Menge des abgeschiedenen Eises steht in gewisser Beziehung zur Gröfse der ursprünglichen Unterkühlung. Ponsot gelang es, einen numerischen Ausdruck hierfür aufzufinden, und mit Hülfe desselben konnte er die Concentrationen in den anderen Fällen corrigiren. Die erhaltenen Resultate sind in einigen Tabellen niedergelegt; aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den „corrigirten“ Concentrationen berechnete Ponsot die molekularen Gefrierpunktsdepressionen. Es sollen einige derselben hier wiedergegeben werden, um den Verlauf mit der Concentrationsänderung ungefähr zu illustriren:

Concentration in 100 g	Molekular-depression	Concentration in 100 g	Molekular-depression
0,0645 g	20,67	0,9730 g	18,48
0,1527	18,79	3,0364	18,73
0,3234	18,40	9,7770	19,02

Wie man sieht, zeigen die Molekulardepressionen bei höheren Concentrationen ein Anwachsen mit dem Zuckergehalt, gehen aber vorher erst durch ein Minimum hindurch. Letzteres war Ponsot bei seinen früheren Messungen entgangen. Aus zwei Versuchsreihen mit Lösungen von sehr geringen Concentrationen berechnet Ponsot nach der Methode der kleinsten Quadrate den Grenzwerth 18,61 für ganz verdünnte Lösungen, was genau mit der von Abegg[1]) gegebenen Zahl übereinstimmt. Die Raoult-schen Werthe sind freilich stets erheblich gröfser, und auch wenn sie — wie Raoult dies zuletzt zur Ermittelung der „wahren“ Werthe für nöthig hält — mit 1,02 dividirt werden, bleiben immer noch Differenzen von mehreren Procenten gegen die Ponsot'schen Resultate übrig. Ponsot glaubt eine wesentliche Fehlerquelle bei den Raoult'schen Versuchen in der übermäfsigen Glasstärke der benutzten Gefriergefäfse sehen zu sollen. Der dicke Glaskörper bringt aus dem Unterkühlungskältebad eine grofse Menge Kälte mit und giebt diese in Folge der schlechten Leitungsfähigkeit des

[1]) Siehe JB. f. 1896, S. 42.

Glases beim eigentlichen Versuche nur langsam ab. Ponsot benutzte deshalb möglichst dünne Glasgefäfse. Loomis erhielt für die ganz verdünnten Lösungen stets kleinere Molekulardepressionen, so dafs das Minimum bei ihm nicht erkennbar ist; den Grund hierfür vermuthet Ponsot darin, dafs Loomis mit lufthaltigem Wasser arbeitete. *R.*

A. Ponsot. Präcisionskryoskopie. Die Correction der Unterkühlung. Prüfstein für die Brauchbarkeit kryoskopischer Methoden [1]). — Die in Folge der Unterkühlung an dem beobachteten Gefrierpunkte anzubringende Correction kann auf verschiedene Weisen berechnet werden. Nach einer von Raoult vorgeschlagenen Methode wird der Gefrierpunkt einer Lösung empirisch bei verschiedenen Graden der vorherigen Unterkühlung bestimmt und daraus wird dann die Abweichung für den vorliegenden Betrag der Unterkühlung extrapolirt. Eine zweite Methode besteht darin, dafs man nach der Ablesung des scheinbaren Gefrierpunktes die Lösung von dem ausgeschiedenen Eise abgiefst und nachträglich ihre Concentration analytisch bestimmt. Die dritte Methode beruht auf einer calorimetrischen Berechnung der ausgeschiedenen Menge Eis aus der Temperaturerhöhung, die bei plötzlicher Aufhebung der Unterkühlung eintritt. Diese Methode erfordert freilich, dafs der Wasserwerth M des Apparates genau bekannt ist. Ponsot giebt ein Verfahren zur Bestimmung dieser Gröfse an. Die auskrystallisirte Quantität des Lösungsmittels kann nämlich auch berechnet werden, wenn man die Differenz zwischen der Concentration der ursprünglichen und der von den Eiskrystallen abgegossenen Lösung constatirt. Indem man diesen Werth dann in die obige calorimetrische Beziehung einführt, ergiebt sich umgekehrt M, sowie ein Factor, welcher den Einflufs der Erwärmung durch den Rührer darstellt. Diese Bestimmung von M macht Ponsot weiterhin auch zum Prüfstein für die Zuverlässigkeit einer kryoskopischen Methode. Wird M nämlich in der angegebenen Weise bei verschiedenen Concentrationsgraden der Lösung ermittelt und sind die erhaltenen Werthe identisch, so ist dies ein Zeichen, dafs die Methode von systematischen Fehlern frei ist, andernfalls liegen solche zweifellos vor. Ponsot prüfte seine eigene Methode in dieser Weise und konnte ihre Zuverlässigkeit befriedigend darthun. *R.*

A. Ponsot. Präcisionskryoskopie. Eine Antwort an Herrn Raoult [2]). — Raoult [3]) hatte sein Verfahren und seine Resultate

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 741—744. — [2]) Daselbst, S. 162—164; vergl. JB. f. 1896, S. 47. — [3]) JB. f. 1896, S. 46.

gegen Angriffe von Ponsot zu vertheidigen gesucht, hatte dabei aber zugeben müssen, dafs sein Verfahren nicht die eigentliche Convergenztemperatur selbst liefert und darum nicht einwandsfrei ist. Ponsot knüpft hieran an und weist nach, dafs auch die anderen Gründe, mit denen Raoult seine Einwürfe zu entkräften sucht, hinfällig sind. *R.*

A. Ponsot. Osmotische Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen von Rohrzucker [1]). — Um die Richtigkeit seiner kryoskopischen Messungen an sehr verdünnten Rohrzuckerlösungen zu prüfen, hat Ponsot die Pfeffer'schen Versuche mit solchen Lösungen wiederholt. Ein Glascylinder wurde einerseits durch eine halbdurchlässige Wand abgeschlossen, mit Zuckerlösung gefüllt und andererseits durch einen dicht schliefsenden Stopfen, der ein Steigrohr trug, begrenzt. Das Ganze tauchte in ein Gefäfs mit reinem Wasser, welches durch die halbdurchlässige Wand in den Cylinder hineindiffundirte, bis der zunehmende hydrostatische Druck der Wassersäule im Steigrohre ein Gleichgewicht herstellte. Die nöthige Constanz der Temperatur erreichte Ponsot dadurch, dafs er die Versuche auf der Sohle eines tiefen Schachtes ausführte. Die Steighöhen betrugen bei 11,8°:

Zuckergehalt 1,235 g	pro	Liter	890 mm, 861 „, 867 „
0,6175 g	„	„	444 und 433 mm
1,235 g	„	„	870 „ 873 „
	„	„	869, 873, 867 „
	„	„	867 mm.

Die letzten Zahlen scheinen besonders zuverlässig. Sie kommen dem theoretisch berechneten Werthe 870 mm auch sehr nahe. Ponsot schliefst aus dieser Uebereinstimmung, dafs der van 't Hoff'sche Coëfficient i für Rohrzucker = 1 zu setzen ist, für die hier benutzten verdünnten Lösungen ebenso wie für die concentrirteren, die Pfeffer, Naccari und Andere untersuchten. Die von Raoult auf Grund seiner kryoskopischen Messungen aufgestellte Hypothese von einer Dissociation des Rohrzuckers in sehr verdünnten Lösungen erweist sich also als unrichtig. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers berechnet Ponsot aus seinen durch die vorliegenden Messungen gut bestätigten Versuchsreihen zu 18,70 und glaubt, dafs dieser Werth bis auf $^1/_{200}$ als sicher gelten kann. Zum Schlufs weist er darauf hin, dafs die meisten Gefrierpunktsmessungen von Raoult mit

[1]) Compt. rend. 125, 867—869.

den seinigen gut übereinstimmen, von den früheren Zahlen desselben Forschers aber abweichen. *R.*

A. Ponsot. Untersuchungen über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen[1]). — Ponsot giebt in dieser längeren Abhandlung zunächst eine Uebersicht über die theoretischen Grundlagen, auf welche sich die kryoskopischen Methoden stützen. Er führt aus, dafs die eigentlich gesuchte Gröfse die Temperaturdifferenz zwischen den Tripelpunkten des reinen Lösungsmittels und der fraglichen Lösung, d. h. also zwischen den Gefrierpunkten unter dem eigenen Dampfdrucke ist. Bei ganz verdünnten Lösungen ist es indessen zulässig, statt dieser Differenz die Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Atmosphärendruck einzusetzen. Weiterhin werden die Fehlerquellen besprochen, denen die Gefrierpunktsbestimmungen unterworfen sind, und es werden die für ihre Vermeidung oder Eliminirung in Frage kommenden Gesichtspunkte aufgestellt. In möglichster Uebereinstimmung mit diesen theoretisch abgeleiteten Erfordernissen einer brauchbaren Methode steht das von Ponsot benutzte Verfahren, das eingehend beschrieben und discutirt wird. Hieran schliefst sich ein Vergleich mit der sonst gebräuchlichen Methode der Unterkühlung. Ponsot theilt dann weiterhin die Resultate seiner Messungen mit, die sich auf Lösungen folgender Substanzen erstrecken: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Baryumchlorid, Calciumchlorid, Kaliumsulfat, Schwefelsäure, Bleinitrat, Rohrzucker, Essigsäure und Oxalsäure. An der Hand seiner Curven vergleicht er seine Messungen mit denen anderer Experimentatoren und unterzieht dabei die Untersuchungsmethoden der letzteren einer Kritik. Die Bestimmungen von Arrhenius, Traube, Eykman, Pickering, Jones und Loomis erscheinen ihm wenig zuverlässig und mit erheblichen Versuchsfehlern behaftet. Nur die Messungen von Nernst und Abegg will er gelten lassen, weil diese Autoren die Versuchsfehler zwar nicht in dem gleichen Mafse vermeiden wie er selbst, sich aber derselben doch bewufst sind und Correcturen zur Elimination anzubringen versuchen. Weiterhin vergleicht Ponsot seine Zahlen mit den Forderungen der Theorie von van 't Hoff. Er findet, dafs die van 't Hoff'sche Beziehung, welche die Proportionalität zwischen der Concentration des gelösten Salzes und der Gefrierpunktserniedrigung aufstellt, nicht in allen Fällen streng erfüllt wird. Im Anschlufs hieran bespricht Ponsot den Einflufs, welchen die Variation des

[1]) Ann. chim. phys. [7] 10, 79—134.

Druckes an den verschiedenen Niveauhöhen der Lösung haben mufs. Er kommt zu dem Resultate, dafs die Fehler, welche durch Vernachlässigung der Druckänderung in die Rechnungen hinein gebracht werden, in manchen Fällen die Versuchsfehler weit überschreiten können. Der osmotische Druck der gelösten Substanz ist dem entsprechenden Gasdrucke nur an der Oberfläche des reinen Lösungsmittels streng gleichzusetzen. Besonders interessant sind auch die Grenzwerthe für die molekulare Gefrierpunktsdepression bei unendlicher Verdünnung, die Ponsot aus seinen Messungen durch Extrapolirung gewonnen hat. Er giebt folgende Zahlen an:

		$BaCl_2$	50,5		
NaCl	34,28	$CaCl_2$	51,8	$C_{12}H_{22}O_{11}$	18,77
KCl	34,16	K_2SO_4	48,45	$C_2H_4O_2$	18,5
KBr	34,82	H_2SO_4	47,20	$C_2H_2O_4$	33,95
		$Pb(NO_3)_2$	47		

Hieraus würde folgen: 1. dafs der Depressionscoëfficient nicht für alle Stoffe identisch der gleiche ist, und 2. dafs auch Rohrzucker nicht den normalen Werth 18,5 zeigt. Nach der Theorie von Arrhenius sollen nun aber bei unendlicher Verdünnung alle Elektrolyte vollständig in ihre Ionen zerfallen sein und alle Ionen sollen dieselbe relative Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirken. Diese Hypothesen scheinen durch die Resultate von Ponsot stark erschüttert zu werden. Er selbst glaubt letztere dahin deuten zu sollen, dafs jedem Ion eine specifische Erniedrigungsconstante eigen ist. (Vielleicht erklärt sich die Abweichung aber einfach durch die Unzulässigkeit der Extrapolirung von den Verdünnungen in den Lösungen Ponsot's auf die Grenzverhältnisse? d. Ref.)

R.

E. H. Loomis. Prüfung des Abegg'schen Verfahrens zur Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen[1]). — Loomis unterzieht die neueste Publication von Abegg[2]), worin derselbe einige Verbesserungen seiner früheren[3]) Versuchsmethode angiebt, einer eingehenden Kritik. Im Allgemeinen billigt Loomis die Einzelheiten des neuen Abegg'schen Verfahrens durchaus, besonders anerkennend hebt er die Sorgfalt hervor, die Abegg auf die Vermeidung äufserer thermischer Beeinflussungen verwandte. Den Vorwurf, den Nernst und Abegg seinen eigenen Messungen machen, dafs er die von ihnen aufgedeckten Fehlerquellen zu wenig

---

[1]) J. physic. Chem. 1, 221—231. — [2]) Siehe JB. f. 1896, S. 42. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 681.

berücksichtigt habe, weist er als unbegründet zurück. Bei seiner Methode fallen diese Fehler nämlich gänzlich heraus, indem die Convergenztemperatur bei ihm mit dem wahren Gefrierpunkte nahe zusammenfällt, also auch wahrer und scheinbarer Gefrierpunkt fast identisch sind. Die Nernst-Abegg'schen Correctionen werden daher unnöthig. Loomis bemerkt, dafs bis auf unwesentliche Einzelheiten die neue Abegg'sche Methode mit der seinigen übereinstimmt, vor Allem in Bezug auf die Mafsnahmen zur thermischen Isolirung des Gefriergefäfses. Die von Abegg angewandte mechanische Rührung hält Loomis nicht für so sehr wesentlich, die Handrührung ist nach seiner Ansicht durchaus hinreichend. Die von Abegg durchgeführte Vergröfserung des gefrierenden Volumens wurde von Jones bereits ohne wesentliche Erfolge benutzt. Auch aus den Abegg'schen Messungen kann Loomis keinerlei dadurch verursachte Vortheile oder Erhöhungen der Versuchsgenauigkeiten ersehen. Die von Abegg ausgeführten Untersuchungen betreffen Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Weinsäure, Harnstoff, Rohrzucker, Traubenzucker und Alkohol. Leider fehlen Substanzen wie Magnesiumsulfat und Kaliumnitrat, die nach Loomis' früheren Versuchen unerklärliche Abweichungen von den theoretisch verlangten Resultaten zeigen. Ueberall stimmen die neueren Zahlen von Abegg mit denen von Loomis gut überein, während die älteren Abegg'schen Resultate oft weit davon abweichen. Besonders deutlich tritt dies beim Alkohol hervor. Allein beim Rohrzucker und beim Harnstoff bleiben in ganz verdünnten Lösungen merkliche Abweichungen bestehen, die nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Von Abegg wurde als Beweis für die Vollständigkeit der erreichten Wärmeisolirung angeführt, dafs die Temperatur während 3 Stunden bis auf 0,0001° constant blieb. Loomis hält diese Angabe für sehr bedenklich, denn sie beweist weniger, dafs die Temperatur so absolut constant blieb, als vielmehr eine grofse Trägheit des Thermometers. Ihm selbst ist es nie gelungen, absolute Constanz für länger als 10 Minuten zu erhalten. Auch die Abweichungen, die Abegg bei den Gefrierpunktsbestimmungen in reinem Wasser erhielt, lassen darauf schliefsen, dafs sein Thermometer nicht allen kleinsten Temperaturschwankungen zu folgen vermochte. Loomis weist im Anschlufs hieran noch darauf hin, dafs auch der Nullpunkt der Thermometer sich während der Versuchsperioden verschiebt. Bei seinem Thermometer betrugen diese Variationen während einiger Wochen stets mehrere Tausendstel Grade. Im Ganzen erkennt Loomis an, dafs die Abegg'sche Methode von theoretischen Fehlern frei

ist und gegenüber den früheren Untersuchungen einen erheblichen Fortschritt darstellt. In ihrer praktischen Ausführung entspricht sie aber noch nicht den Anforderungen, die bei der Untersuchung äufserst verdünnter Lösungen gestellt werden müssen. Gerade in dem Gebiete der $^1/_{100}$ normalen Lösungen, wo die interessanten Abweichungen auftreten, liegen noch Versuchsfehler von 20 Proc. der beobachteten Depressionen vor, wie aus dem unregelmäfsigen Verlaufe der Curven zu ersehen ist. Eine gröfsere Exactheit wäre nach Loomis' Ansicht hier dadurch zu erreichen, dafs statt einzelner Beobachtungen immer die Mittelwerthe mehrerer Messungen herangezogen werden. *R.*

E. H. Loomis. Der Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. III[1]. — In genau der gleichen Weise wie früher bestimmte Loomis die Gefrierpunkte einer Anzahl verdünnter Lösungen. Die grofse Gleichmäfsigkeit der Lufttemperatur, die im Beobachtungsraum an manchen Tagen nur um weniger als 0,5° schwankte, machte es ihm möglich, eine maximale Fehlergrenze von 0,0005° bei seinen Messungen zu erreichen. Die Gefrierpunktscurven der untersuchten Chloride ($LiCl$, $CaCl_2$, $SrCl_2$) bestätigten die früher für diese Salze aufgefundene Regel, dafs die Molekulardepressionen etwa bei der Concentration $m = 0{,}01$ einen Minimalwerth erreichen. Auch die älteren Beobachtungen von Arrhenius lassen dies Minimum übrigens deutlich erkennen, wenn auch Arrhenius selbst nicht darauf geachtet zu haben scheint. Von Knicken im Sinne der Pickering'schen Hydrattheorie hat Loomis bei seinen Curven keinerlei Anzeichen bemerken können. Die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen sind — besonders bei concentrirteren Lösungen — durchweg gröfser als die Zahlen, die aus den Leitfähigkeitsmessungen theoretisch berechnet werden, bisweilen um mehr als 20 Proc. Für die verdünntesten Lösungen ist die Uebereinstimmung indessen meist eine befriedigende. Eigenthümliche Verhältnisse liegen beim Zinnchlorid vor. Dieses besitzt für die 0,01 fach normale Lösung eine Molekulardepression von 12,61, die selbst unter Annahme des vollständigen Zerfalls in 5 Ionen nicht zu erklären wäre, indem auch dann erst eine Molekulardepression von $5 . 1{,}89 = 9{,}45$ sich berechnen würde. Loomis weist aber darauf hin, dafs das $SnCl_4$ fast vollständig in $SnCl_2$ und $2\,HCl$ hydrolytisch zerfallen ist (! d. Ref.), und dafs auf Grund dieser Annahme sich in der That eine Molekulardepression von 12,44 berechnet, die der beobachteten

[1] Ann. Phys. **60**, 523—546; Amer. Chem. Soc. J. **19**, 23.

sehr nahe kommt. Aehnlich verhält sich auch das Natriumsilicat. Die bei den Phosphaten erhaltenen Resultate machen es wahrscheinlich, dafs die H_3PO_4 in wässeriger Lösung einfach in H und H_2PO_4 dissociirt wird. Vor Allem spricht hierfür die Thatsache, dafs ihr Salz KH_2PO_4 eine analoge Depression liefert wie NaCl, KCl u. s. w. Ferner scheint es, dafs die allmähliche Einführung eines einwerthigen metallischen Radicals in ein Salz der Phosphorsäure die Depression um einen bestimmten Betrag für jedes Radical vermehrt. Auf Grund der Dissociationstheorie kann dies so erklärt werden, dafs die Einführung eines jeden Metallradicals die Zahl der Theile, in welche das Molekül zerfällt, um einen vermehrt, ohne eine wesentliche Aenderung im Grade der Dissociation zu bewirken. So sind z. B. in

KH_2PO_4 zwei Theile K und H_2PO_4
Na_2HPO_4 drei „ Na, Na, HPO_4
Na_3PO_4 vier „ Na, Na, Na, PO_4

vorhanden. Die organischen Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure) verhalten sich wie schwache Elektrolyte. Nur die Essigsäure nähert sich in ganz concentrirten Lösungen dem Typus der Nichtelektrolyte stark an, indem über $m = 0{,}10$ hinaus die Molekulardepression gleichmäfsig mit der Concentration anwächst. Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Molekulardepressionen stimmen mit den experimentell gefundenen gut, für die ganz verdünnten Lösungen sogar vollständig überein. Zum Schlufs theilt Loomis seine Beobachtungen über die zeitliche Variation des Gefrierpunktes an seinem Thermometer mit. Derselbe wanderte im Laufe eines Vierteljahres um etwa 0,002° in die Höhe, jedoch nicht regelmäfsig, sondern indem er einer mehrfach gebrochenen Curve folgte. *R.*

Meyer Wildermann. Ueber scheinbare und wirkliche Gefrierpunkte und über die Methoden der Gefrierpunktsbestimmung [1]). — Diese Abhandlung von Meyer Wildermann ist im Wesentlichen nichts Anderes als eine Wiedergabe der von Nernst [2]) und Abegg veröffentlichten Erörterungen über die Ableitung des wahren Gefrierpunktes aus den Messungsresultaten. Wildermann erläutert dieselben an einigen von ihm selbst ausgeführten Versuchsreihen. *R.*

M. Wildermann. Das Dalton'sche Gesetz in Lösungen. [Molekulardepression von Gemischen zweier Nichtelektrolyte] [3]). —

[1]) Phil. Mag. [5] 44, 459—486; Zeitschr. physik. Chem. 19, 63—93. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 682. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 743—755.

Bekanntlich hat zuerst van 't Hoff auf thermodynamischer Grundlage den Nachweis erbracht, dafs die sogenannten „Gasgesetze", d. h. die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac, und die Regel von Avogadro auch für die osmotischen Verhältnisse in verdünnten Lösungen anwendbar sind. Im Anschlufs hieran stellt Wildermann die Frage auf, ob das Gleiche auch für das Dalton'sche Gesetz der Fall ist, d. h. ob ebenso wie der Druck mehrerer Gase im selben Volumen, so auch der osmotische Druck mehrerer neben einander in derselben Flüssigkeitsmenge gelöster Stoffe sich einfach addirt. In gleicher Weise müfste dann auch die mit dem osmotischen Drucke in directer Verbindung stehende Gefrierpunktserniedrigung eines Gemisches gleich der Summe der Einzeldepressionen sein. Wildermann leitet diese — eigentlich selbstverständliche — Beziehung unter Zugrundelegung der Planck'schen thermodynamischen Grundgleichungen ausdrücklich ab. Er weist darauf hin, dafs dieses dem Dalton'schen Gesetze entsprechende Additionsprincip eigentlich schon von Arrhenius und van't Hoff präsumirt ist, indem ja von beiden einfache Addition der Gefrierpunktsdepressionen durch die undissociirten Moleküle und durch die einzelnen Ionengattungen angenommen wurde. Ein experimenteller Beweis für die Zulässigkeit konnte in diesen Fällen aber nicht erbracht werden, weil die einzelnen Depressionen nicht gesondert zu messen sind. Dies ist nur möglich in solchen Fällen, wo mehrere Nichtelektrolyte, die sich in ihrem Zustande in der Lösung gegenseitig nicht beeinflussen, neben einander vorhanden sind. Wildermann untersuchte deshalb eine Anzahl solcher Lösungen, wo Wasser das Lösungsmittel und Harnstoff, Resorcinol, Rohrzucker, Dextrose und Alkohol die paarweise neben einander gelösten Stoffe sind. Wie zu erwarten war, erwiesen die beobachteten Gesammtdepressionen sich nahezu als Summen der Partialdepressionen. *Y.*

M. Wildermann. Experimentaluntersuchung über die van't Hoff'sche Constante in Lösungen. [Gesetz der Molekulardepression][1]. — Für verdünnte Lösungen ist der Beweis bereits erbracht, dafs die Molekulardepression des Gefrierpunktes eine nur dem Lösungsmittel eigenthümliche und von der Natur des gelösten Stoffes unabhängige Constante ist. Bei den neuerdings vielfach untersuchten „ganz verdünnten" Lösungen war diese Regel mehrfach auf Grund experimenteller Befunde angezweifelt worden. Wildermann unternahm daher seinerseits ebenfalls eine Anzahl

[1]) Chem. Soc. J. 71, 796—804.

Messungen, die durchaus eine Constanz der Molekulardepression ergaben. [Ob nun freilich die Abweichungen, welche andere sorgfältige und geschickte Experimentatoren finden, durchweg — wie Wildermann annimmt — auf mangelhaften Versuchsanordnungen beruhen oder doch tiefer und in der Sache selbst begründet sind, möge noch dahin gestellt bleiben; d. Ref.] *R.*

L. C. de Coppet. Ueber einige ältere Bestimmungen des Gefrierpunktes gesättigter Salzlösungen[1]). — Einige Angaben über kryohydratische Temperaturen von Salzgemischen, die zwar früher[2]) schon veröffentlicht, aber anscheinend der Vergessenheit anheimgefallen waren, werden von neuem mitgetheilt. Da die Originalabhandlung schwer zugänglich ist, die Kryohydrate aber als Kältemischungen von constanter Temperatur eine gewisse Bedeutung erlangt haben, soll die Tabelle auch hier Platz finden.

	Gefriertemperatur der gesättigten Lösung	Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 Thln. Wasser
KCl	— 11,1°	24,6
$NaCl$	— 21,85	29,6
NH_4Cl	— 15,8	22,9
$SrCl_2$	— 18,7	—
$BaCl_2$, $2H_2O$	— 7,85	25,1
$ZnSO_4$, $7H_2O$	— 6,55	37,3
$CuSO_4$, $5H_2O$	— 1,6	13,5
$(NH_4)_2$, SO_4	— 19,5	62,2
K_2CrO_4	— 11,3	57,7
Na_2SO_4, $10H_2O$	— 1,2	4,0
Na_2SO_4, $7H_2O$	— 3,55	14,5
Na_2CO_3, $10H_2O$	— 2,1	5,3
KNO_3	— 2,85	10,7
$NaNO_3$	— 18,5	58,5
NH_4NO_3	— 17,35	70,0
$Ba(NO_3)_2$	— 0,7	4,5
$Sr(NO_3)_2$	— 5,75	32,4
$Pb(NO_3)_2$	— 2,7	35,2

R.

A. Dahms. Nachträge und Bemerkungen zu der Arbeit über Gefrierpunkte binärer Gemenge[3]). — Dahms hatte früher[4]) die Gefrierpunktscurven einer Anzahl binärer Gemenge experimentell bestimmt, unter anderen auch diejenige der gegenseitigen Lösungen von Essigsäure und Benzol. Weil die hierbei benutzten Materialien nicht in genügendem Maſse gereinigt waren, so wichen die von Dahms erhaltenen Zahlen von den Resultaten ab, die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 239—240. — [2]) Bull. Soc. Vaudoise des sciences naturelles [2] 11, 1 (1871). — [3]) Ann. Phys. 60, 119—123. — [4]) Daselbst 54, 486—519.

Roloff[1]) zu gleicher Zeit gefunden hatte. Letzterer versuchte die Abweichungen der Dahms'schen Curven von den seinigen auf Grund der Erfahrungen zu erklären, die er bei dem absichtlichen Zusatz dritter Stoffe zu dem Gemenge gesammelt hatte. Dahms wendet sich gegen diese Ausführungen, indem er nachweist, dafs auch die von Roloff gegebenen Curven nicht den Verhältnissen entsprechen, die mit ganz reinen Materialien zu erhalten sind. Er benutzte bei einer nochmaligen Wiederholung der Messungen Benzol vom Gefrierpunkt 5,53°, Essigsäure vom Gefrierpunkt 16,53°. Der Erstarrungspunkt des eutektischen Gemenges lag bei — 8,00°, die Zusammensetzung desselben betrug 34,5 Gew.-Proc. Essigsäure und 65,5 Gew.-Proc. Benzol. Roloff hatte gefunden — 8,8° und 36,1 Gew.-Proc. Essigsäure. Das, was Roloff über den Charakter der Abweichungen der älteren Dahms-schen Curven von den seinigen ausgeführt hatte, weist Dahms entschieden als unbegründet zurück, obwohl er die Unrichtigkeit der betreffenden Entwickelungen nicht darzuthun vermochte, und dieselben Betrachtungen sogar im höheren Mafse gültig bleiben, wenn als „normale“ Curven statt der Roloff'schen die neueren Dahms'schen benutzt werden. Im Anschlufs hieran giebt Dahms eine Messungsreihe der Gefrierpunkte des Gemisches x : Essigsäure : Wasser. Das eutektische Gemenge erstarrt bei — 26,55°, der Gehalt an Essigsäure beträgt 58,98 Gew.-Proc. Die Messungen stimmen mit denen von Roloff[2]) erhaltenen Zahlen gut überein bis zu Temperaturen von — 15°. Darunter finden sich Abweichungen, die Dahms auf Fehler des von Roloff benutzten Thermometers setzen zu sollen glaubt. *R.*

G. Ampola und C. Rimatori. Anilin als Lösungsmittel für kryoskopische Messungen[3]). — Das Anilin ist nur schwer in genügender Reinheit (frei von Toluidin u. s. w.) zu erhalten. Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat hatte den Gefrierpunkt — 5,96°. Derselbe sinkt leicht um einige Hundertstel Grade, weil das Anilin aus der Luft begierig Wasser anzieht. Ausgedehnte Messungsreihen wurden mit den Lösungen folgender Substanzen in Anilin ausgeführt: Brombenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Aethlenbromid, Toluol, Paraxylol, Benzol, Bromoform, Benzaldehyd, Thiophen, Aethyloxalat, Bromtoluol, Pyridin, Piperidin, Dimethylanilin, Chinolin, Paratoluidin, Orthotoluidin, Coniin, Valeriansäure, Isobuttersäure, Phenol, Carvacrol, Thymol, Kresol, Methylalkohol,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 325—356. — [2]) Daselbst 18, 583. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, I, 35—51.



Aethylalkohol, Caprylalkohol, Benzylalkohol, Isobutylalkohol, Glycerindiäthyläther. Alle diese Stoffe — hydroxylhaltige wie hydroxylfreie — geben in Anilin normale Depressionen. Das Anilin weicht also von den anderen Derivaten der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Dimethylanilin, wesentlich ab und nähert sich in seinem Verhalten mehr den Säuren (z. B. Essigsäure). Geringe Abweichungen von der normalen Gefrierpunktsdepression zeigen einige Alkohole in concentrirteren Lösungen. Bedeutendere Anomalien wurden nur beobachtet beim Aethylendibromid, das anscheinend chemisch mit dem Anilin reagirt, und beim Benzaldehyd, das eine viel zu hohe und mit der Concentration noch wachsende Depression giebt. Aus den 11 zuverlässigsten Versuchsreihen berechnen Ampola und Rimatori die molekulare Depressionsconstante des Anilins im Mittel zu 58,67. Die theoretische Berechnung nach van 't Hoff's Formel war nicht möglich, weil die Schmelzwärme des Anilins nicht mit genügender Sicherheit bekannt ist. *R.*

G. Ampola und C. Rimatori. Dimethylanilin als kryoskopisches Lösungsmittel[1]. — Das benutzte Dimethylanilin hatte den Gefrierpunkt 1,96°. Es wurde als Lösungsmittel für eine grofse Anzahl von Stoffen benutzt, deren kryoskopische Untersuchung folgende Resultate lieferte: 1. Die Molekulardepression der Alkohole ist in ganz verdünnten Lösungen nahezu normal, nimmt aber mit steigender Concentration erheblich ab. 2. Phenol und Parakresol geben zu kleine Erniedrigungen, die ebenfalls in concentrirten Lösungen noch abnehmen, aber weniger ausgesprochen als bei den Alkoholen. Die anderen Homologen des Phenols, wie Thymol und Carvacrol, verhalten sich normal. 3. Die Säuren, besonders diejenigen mit niedrigem Molekulargewicht (wie Ameisensäure), verhalten sich wie der Methylalkohol. Die höheren Homologen zeigen die Abweichungen in geringem Mafse. Da Dimethylanilin eine schwache Basis ist, so dürften hier übrigens Salzbildung und ähnliche Reactionen nicht ganz ausgeschlossen sein. 4. Die Alkaloide verhalten sich annähernd normal. 5. Für die anderen Substanzen (Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ester) ist in verdünnten Lösungen die Molekulardepression gewöhnlich zu grofs, wird aber in concentrirteren Lösungen allmählich kleiner und nähert sich dem normalen Werthe, sinkt sogar meist noch unter denselben herab. Das Dimethylanilin schliefst sich in seinem Verhalten als kryoskopisches Lösungsmittel also

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 51—68.

den anderen Kohlenwasserstoffderivaten — im Gegensatz zum Anilin — durchaus an. Aus den besten Messungsreihen wurde der normale Depressionswerth im Mittel zu 58,02 berechnet. Die van 't Hoff'sche Formel konnte nicht benutzt werden, weil die Schmelzwärme nicht bekannt war. *R.*

G. Ampola und C. Rimatori. Ueber das kryoskopische Verhalten des Orthonitrophenols [1]). — Das o-Nitrophenol verhält sich als Lösungsmittel bei kryoskopischen Messungen der Muttersubstanz, dem Phenol, durchaus analog. Es wurden Versuche angestellt mit Lösungen von Bromoform, Toluol, Veratrol, p-Xylol, Pyridin, Anilin, Phenol, Thymol, Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Benzylalkohol, Isobuttersäure und Essigsäure in o-Nitrophenol. In allen Fällen, mit Ausnahme der Lösungen von Säuren, waren die beobachteten Molekulargewichte normal und nahmen — wie bei den Lösungen in Phenol — mit steigender Concentration allmählich ab. Die Molekulardepression des o-Nitrophenols wurde aus den Versuchen zu 74,37 berechnet. Eine theoretische Ableitung derselben mit Hülfe der van 't Hoff'schen Formel war leider nicht möglich, weil die latente Schmelzwärme nicht bekannt ist. *R.*

K. Auwers. Kryoskopische Untersuchungen über Säureamide [2]). — In früheren Arbeiten war Auwers zu dem Resultat gelangt, daſs die Säurederivate primärer Basen in Benzol im Allgemeinen ein abnormes kryoskopisches Verhalten zeigen, wie dies sonst nur hydroxylhaltigen Körpern zukommt (z. B. den Phenolen). Der Schluſs lag nahe, diese Säureamide wirklich als Hydroxylverbindungen aufzufassen, was in einzelnen Fällen auch aus chemischen Gründen schon früher wahrscheinlich gemacht war. In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Säureaniliden untersucht, um festzustellen, 1. ob sie sich gleichfalls anomal verhalten, und 2. ob die Substitution durch gewisse Radicale dieselben Einflüsse auf das Verhalten ausübt, wie bei den Phenolen. Als Lösungsmittel kam Naphtalin zur Verwendung. Daſs die Basen selbst (Anilin, p-Toluidin, o-Nitranilin, m-Nitranilin, p-Anisidin) sich hier normal verhielten, wurde durch directe Versuche erwiesen. Die mit den Säureaniliden ausgeführten Messungen ergaben, daſs auch diese Körper sich anomal verhalten, wie die Phenole. Auch hier wird die Anomalie durch orthoständige Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben, durch paraständige

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 31—33. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 449—468.

verstärkt. Das Stärkeverhältnifs dieser Einflüsse ist bei den Aniliden im Wesentlichen dasselbe wie bei den Phenolen, nur treten dieselben bei den Aniliden meist nicht so kräftig hervor, weil die Anilide an sich schon gröfsere Anomalien aufweisen, als die Phenole. Auf die specielle Frage nach der Constitution der Säureamide geben indessen die neuen Versuche ebensowenig wie die früheren eine unzweideutige Antwort, denn es bleibt die Möglichkeit bestehen, dafs die vorhandenen kryoskopischen Anomalien nicht durch eine Hydroxylgruppe, sondern durch eine Imidogruppe hervorgerufen werden. Auch eine an negative Reste gebundene Amidogruppe, deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sind, könnte die gleiche Wirkung ausüben. Eine Klärung der Frage dürfte erst durch weitere Versuche zu erreichen sein. Für besonders aussichtsreich hält Auwers hier ein Eingehen auf das kryoskopische Verhalten der substituirten Thiophenole und Thioamide. *R.*

A. Lachmann. Zur kryoskopischen Constitutionsbestimmung der Säureamide[1]). — Lachmann hat früher[2]) nachzuweisen versucht, dafs die Amide in zwei Gruppen zerfallen, wovon die erste die Imidosäuren, $RC\begin{smallmatrix}\leqslant OH\\ \leqslant NH\end{smallmatrix}$, die zweite die echten Amide, $R.CONH_2$, enthält. Zur letzteren gehört das Oxamethan, aus dem Wallach mittelst Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Amidchlorid dargestellt hat und dessen Amidcharakter somit einwandsfrei erwiesen ist. Zu den Imidosäuren gehört das Benzamid, das durch Phosphortrichlorid quantitativ in Benzonitril übergeführt wird. Auf Oxamethan wirkt Phosphortrichlorid dagegen nicht ein, und auch dies beweist seine typische Verschiedenheit von Benzamid. Lachmann versuchte die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe im Oxamethan auch durch dessen kryoskopisches Verhalten zu beweisen. Als Lösungsmittel wählte er das Methyloxalat. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 54°, die molekulare Depression wurde mit Naphtalin zu 53,0 bestimmt. Es ergab sich, dafs das Oxamethan in verdünnten Lösungen das normale Molekulargewicht besitzt, in concentrirteren dagegen polymerisirt ist. Dies würde für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe sprechen, ist also dem erwarteten Resultat gerade entgegen. Die Vermuthung, dafs hier eine Tautomerie vorliegt, hält Lachmann trotzdem nicht für wahrscheinlich. Er stellt weitere chemische Constitutionsbeweise in Aussicht. *R.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 170—172. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 600.

Rózsa Mihály. Gefrierpunktserhöhungen in Benzollösung[1]. — Schon länger ist die Thatsache bekannt, daſs der Gefrierpunkt einer Lösung von Alkohol in Benzol ansteigt, wenn dem Gemisch Wasser zugefügt wird. Mihály wies durch eine Reihe von Versuchen nach, daſs diese Verminderung der durch den Alkohol im Benzol verursachten Gefrierpunktsdepression dem Wasserzusatz fast genau proportional ist bis zu dem Moment, wo das Gemisch sich in zwei getrennte Phasen scheidet. Er versucht eine Erklärung dieses Verhaltens auf Grund der Annahme zu geben, daſs das zugesetzte Wasser eine Polymerisation des Alkohols unter Bildung complexer Hydrate und so eine Verminderung der im Benzol gelösten Moleküle bewirkt. Unter der Voraussetzung, daſs die Verbindung $9C_2H_5OH.3H_2O$ entsteht, stimmen die von ihm durchgeführten Berechnungen mit den Versuchsergebnissen ziemlich gut überein. Allerdings würde der lineare Zusammenhang zwischen Wassermenge und Gefrierpunktserhöhung die etwas unwahrscheinliche Hypothese bedingen, daſs stets alles Wasser quantitativ zur Bildung des Hydrates verwendet wird und letzteres somit fast gar nicht dissociirt ist. Wenn der gesammte Alkohol mit dem Wasser zu dem oben genannten Hydrate verbunden ist, wird die Mischung inhomogen und der Einfluſs eines ferneren Wasserzusatzes auf den Gefrierpunkt wird geringer. Eine Auflösung von Phenol in Benzol zeigt ähnliche Verhältnisse, nur ist der Einfluſs des Wasserzusatzes hier schwieriger zu beobachten, weil erstens nur wenig Wasser von dem Gemenge ohne Absonderung einer zweiten Schicht aufgenommen wird und weil zweitens die stattfindende Zusammenlagerung von Phenolmolekülen zu einem complexen Hydrat nicht so merklich ist, wie im obigen Falle. Mihály nimmt an, daſs gröſstentheils wohl das von Calvert dargestellte Hydrat $2C_6H_5OH.H_2O$ entstehen wird, also einfach eine Addition des H_2O an die bereits in groſser Anzahl vorhandenen Phenoldoppelmoleküle eintritt. Die Gemische von Benzol und Essigsäure waren noch weniger geeignet zu diesbezüglichen Versuchen, weil sie nur minimale Spuren von Wasser auflösten. Wurden statt des Wassers Glycerin, Milchsäure oder andere Stoffe benutzt, die sich in Benzol schwer, in dem gelösten Stoffe aber leicht lösen und eine Neigung zur Bildung zusammengesetzter Molekeln haben, so ergaben sich ähnliche Resultate. *R.*

S. Tanatar, J. Choina und D. Kosyrew. Ueber die Depression einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte in gemischten

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **24**, 13—17.

Lösungsmitteln [1]). — Die Autoren haben, wie früher an alkoholisch wässerigen [2]), so jetzt an wässerigen Acetonlösungen Anomalien der Gefrierpunktsdepression für eine Reihe von Elektrolyten und Nichtelektrolyten beobachtet, ebenso an Gemischen von Benzol mit Methyl- oder Aethylalkohol oder Aceton. Sie finden in diesen Anomalien Widersprüche in Bezug auf die elektrolytische Dissociationstheorie. *Sch.*

E. Paternò und G. Ampola. Ueber die maximale Gefrierpunktsdepression in Gemischen [3]). — Es wurden eine Anzahl kryoskopischer Messungen angestellt mit verschieden zusammengesetzten Gemischen aus folgenden Componenten: Benzol, Paraxylol, Phenol, Paraldehyd, Bromtoluol, Thymol, Aethylenbromid, Trimethylcarbinol, Veratrol, Aethylsuccinimid, Essigsäure, Diphenylmethan und Wasser. Ueberall ergab sich, dafs der Schmelzpunkt der Gemische tiefer lag als derjenige der reinen Componenten, wie auch das procentische Verhältnifs derselben in der Mischung war. Die Gefrierpunktscurve jedes Gemisches zeigte bei gewisser Concentration ein Minimum, welches jedoch nicht immer mit dem nach einer Formel von Ostwald berechneten Minimum zusammenfiel. Nur das Gemisch von Phenol und Trimethylcarbinol machte eine Ausnahme, indem es bei fünf verschiedenen Mischungsverhältnissen deutlich ausgeprägte Minima aufwies. *R.*

E. Paternò und C. Manuelli. Kryoskopische Versuche mit den Acetylderivaten der Weinsäureester [4]). — Paternò und Manuelli versuchten die Molekulargröfse einer racemischen Verbindung, des Diacetylweinsäurediäthylesters, $C(O_2C_2H_5)-C(HOC_2H_3O)-C(HOC_2H_3O)-C(O_2C_2H_5)$, auf kryoskopischem Wege zu bestimmen. Als Lösungsmittel wählten sie die entsprechende rechtsdrehende Verbindung, die bei 67° schmilzt und deren Molekulardepression durch eine Anzahl Versuche mit anderen Stoffen (Naphtalin, Nitrobenzol, Aethyloxalat und dem Diäthylester der Acetyläpfelsäure) zu 133,2 bestimmt wurde. Die racemische Verbindung hatte hier das doppelte Molekulargewicht. Dies Resultat ist nun freilich, wie Paternò und Manuelli ausführen, nicht für das Vorhandensein von Doppelmolekülen beweisend. Denn selbst wenn diese zerfallen, müfste sich das doppelte Molekulargewicht ergeben, indem die eine (rechtsdrehende) Hälfte des Zerfallproductes die Menge des Lösungsmittels vermehrt, also so zu sagen eliminirt wird, während die andere (linksdrehende) allein kryo-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 129—132; Ref.: Wiedem. Ann. Beibl. **20**, 673. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 124. — [3]) Gazz. chim. ital. **27**, 481—536. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **6**, 401—405.

skopisch wirksam bleibt. Die Molekulargewichtsbestimmung in anderen Lösungsmitteln (Benzol) ergab für die racemische Verbindung, ebenso wie für die rechtsdrehende, das einfache Molekulargewicht. *R.*

Stöchiometrie fester Körper.

Rudolf Schenck. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten[1]. — Einige Stoffe, wie Cholestrylbenzoat, p-Azooxyanisol, p-Azooxyphenetol u. A., zeigen die Erscheinung, dafs sie bei einer bestimmten Temperatur zu trüben, doppelbrechenden Flüssigkeiten schmelzen, welche sich bei einer bestimmten höheren Temperatur in klare isotrope Flüssigkeiten verwandeln[2]. Lehmann[3] zeigte, dafs die trüben Schmelzen sphärokrystallinische tropfbar flüssige Gebilde sind, und dafs der Uebergang aus diesem Zustande in den gewöhnlichen flüssigen ganz analog dem Schmelzen von Eis, oder dem Uebergange von rhombischem in monoklinen Schwefel sei. Diese Verhältnisse werden vom Verfasser experimentell näher untersucht. Verfasser stellt sich die Frage, ob den beiden Modificationen ein verschiedenes Molekulargewicht zukommt und ob der Umwandlungspunkt durch fremde Stoffe erniedrigt wird. Zur Beantwortung der ersteren Frage wendet er die Methode von Ramsay und Shields an, welche aus dem Temperaturcoëfficienten der molekularen Oberflächenenergie den „Associationsfactor“ zu berechnen gestattet. Verfasser beschreibt die von ihm zum Theil modificirten Darstellungs- und Reinigungsverfahren, sowie die zur Dichte- resp. Capillaritätsbestimmung verwendeten Apparate. Die Dichtebestimmungen ergaben bei p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol eine beträchtliche, bei Cholestrylbenzoat eine sehr kleine Volumzunahme beim Uebergang aus dem flüssig krystallinischen in den rein flüssigen Zustand. Die Bestimmung der capillaren Steighöhe bei je zwei verschiedenen Temperaturen für jeden der beiden Zustände gestattete, mit Hülfe der Dichtebestimmungen den Temperaturcoëfficienten der molekularen Oberflächenenergie und mithin den Associationsfactor zu berechnen. Es ergab sich, dafs die Molekulargröfse von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol in beiden Zuständen nicht wesentlich verschieden sein kann, dafs dagegen beim Cholestrylbenzoat der Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen

[1]) Habilitationsschrift, Marburg. — [2]) Reinitzer, JB. f. 1888, S. 2358; Gattermann u. Ritschke, JB. f. 1890, S. 1255, 1256. — [3]) JB. f. 1890, S. 1 ff.

mit einer bedeutenden Aenderung der Molekulargröfse verknüpft ist. In jedem Falle kann also der Unterschied der beiden Zustände nicht ausschliefslich auf einer Verschiedenheit der Molekulargröfse beruhen. (Beim flüssig krystallinischen Cholestrylbenzoat zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dafs die capillare Steighöhe mit steigender Temperatur zunimmt; dies läfst sich durch die sehr grofse Association, d. h. die sehr geringe Abnahme der Oberflächenspannung gegenüber der beträchtlichen Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur erklären.) Die Versuche, den Umwandlungspunkt durch fremde Zusätze zu erniedrigen, ergaben bei p-Azoxyanisol — dem am leichtesten zugänglichen Stoff — in der That die erwartete Erscheinung. Die Erniedrigung betrug für 1 Mol. auf 100 g p-Azoxyanisol im Mittel 764°, woraus sich die Umwandlungswärme zu 4,42 cal. berechnet. Letztere Berechnung gilt unter der Annahme, dafs der zugesetzte Stoff sich ausschliefslich in der rein flüssigen, nicht dagegen in der flüssig krystallinischen löst. *Lt.*

G. Tammann. Ueber die Grenzen des festen Zustandes[1]. — Bezeichnen r die Schmelzwärme, v' und v'' die Volumina der Flüssigkeit und des festen Stoffes beim Schmelzpunkte T, so gilt bekanntlich die Thomson'sche Gleichung: $\frac{dT}{dp} = \frac{T}{r}(v' - v'')$. Nach einem von Tammann früher[2] abgeleiteten Satze mufs nun die Differenz $(v' - v'')$, die bei geringen äufseren Drucken positiv ist, bei höheren Drucken ihr Vorzeichen wechseln. Trägt man also die Drucke als Abscissen, die Schmelztemperaturen als Ordinaten ein, so mufs die Curve der letzteren durch ein Maximum gehen, d. h. bis zu diesem Maximum steigt die Schmelztemperatur mit dem Drucke an, jenseits desselben aber nimmt sie mit wachsendem Drucke ab. Die Schmelzwärme r nimmt dabei mit steigendem Drucke erfahrungsgemäfs stets ab und erreicht aller Wahrscheinlichkeit nach auch für einen bestimmten Druck den Werth 0. Hier wird dann $\frac{dT}{dp} = \infty$, d. h. die Schmelzpunktscurve kehrt um und läuft unterhalb des oben erwähnten Curvenzuges nach ihrem Ausgangspunkte zurück. Der von beiden Curven eingeschlossene Raum ist der Existenzbereich des festen Zustandes. Aus dem Verlauf dieser eiförmigen, in sich geschlossenen Schmelzpunktscurve ergeben sich einige mit den gewöhnlichen Anschauungen nicht im Einklang stehende Folgerungen.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 62, 280—299. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 17.

Zunächst ist für Drucke, die gröfser sind als der Druckwerth, bei welchem $r = 0$ wird, bei welchem also die Curve umkehrt, die Existenz des betreffenden Körpers im festen Zustande nicht möglich, sondern nur im flüssigen. Zweitens existiren für jeden Werth der Druckabscisse zwei Temperaturordinaten, d. h. also zwei verschiedene Schmelzpunkte. Oberhalb des einen und unterhalb des andern ist wieder nur der flüssige Aggregatzustand existenzfähig. Kühlt man daher bei gewöhnlichem Druck, z. B. ($p = 1$ Atm.), eine Flüssigkeit ab, so erstarrt sie zunächst, wird aber bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder flüssig. Tammann bemerkt hierzu, dafs in der That einige experimentelle Beobachtungen vorliegen, welche dieses Ergebnifs zu bestätigen scheinen. Pictet beobachtete z. B., dafs Chloroform bei — 68,5° erstarrt, bei weiterem Abkühlen bis auf — 81° aber wieder schmilzt. Auch O. Lehmann ist beim Erstarren des Selens auf ähnliche Verhältnisse gestofsen. Dafs der Schmelzpunkt der Substanzen sich mit dem Druck ändert, ist öfters experimentell erwiesen worden, doch sind die den Versuchen entsprechenden Curvenstücke immer nur sehr klein. Bei den weitaus meisten Substanzen bewegt man sich, wenn der Druck vermehrt wird, auf dem zum Maximum ansteigenden Aste, d. h. die Schmelztemperatur nimmt mit wachsendem Drucke zu, wie Damien für Naphtalin, Paraffin, Diphenylamin u. s. w. feststellte. In einigen wenigen Fällen (z. B. beim Wasser) liegt das dem Versuche zugängliche Stück auch jenseits des Maximums, dieses selbst zu erreichen, ist aber bisher noch nicht gelungen. Die diesbezüglichen Angaben von Damien scheinen auf eine von Versuchsfehlern nicht ganz freie Weise gewonnen zu sein und verdienen daher nur bedingtes Vertrauen. Der Umstand, dafs bei sehr hohen Drucken der feste Zustand nicht mehr stabil bleibt, wie auch die Temperatur gewählt werden mag, erinnert an den kritischen Punkt beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Dennoch liegen die Verhältnisse hier wesentlich anders, wie Tammann ausführlich darlegt. Fernerhin beschäftigt Tammann sich mit der Feststellung der charakteristischen Merkmale für den festen Aggregatzustand. Die Versuche von Spring über das Fliefsen und Zusammenschweifsen fester Stoffe, sowie die Auffindung flüssiger Krystalle durch O. Lehmann haben die alten Definitionen ganz unbrauchbar gemacht und es handelt sich jetzt darum, neue an ihre Stelle zu setzen. Tammann glaubt, dafs man über den Aggregatzustand eines Körpers streng nur entscheiden kann, wenn man den Weg verfolgt, auf dem er in diesen

Zustand gelangt ist. Hat der Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine discontinuirliche Aenderung seiner Eigenschaften (Volumen, Wärmeinhalt etc.) erfahren, so hat er den Erstarrungspunkt überschritten, ist also fest. Hat er aber keine Discontinuitätsstelle passirt, so befindet er sich immer noch im flüssigen Zustande, auch wenn er nach landläufigen Begriffen bereits „fest“ ist (z. B. Glas). Feste Substanzen haben also einen scharf definirten Schmelzpunkt, glasartige Stoffe dagegen erweichen allmählich. Als gewöhnlich vorhandenes, aber nicht nothwendiges Kennzeichen des festen Zustandes ist noch die Krystallform anzuführen, während die glasartigen „festen“ Stoffe durchweg amorph sind, d. h. keine Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Richtung aufweisen und sich dadurch als unterkühlte, sehr zähe Flüssigkeiten kennzeichnen. *R.*

J. Friedländer und G. Tammann. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit[1]). — Man versteht hierunter die Geschwindigkeit, mit welcher in einer unterkühlten Flüssigkeit die Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase fortschreitet. Gemessen wird die Krystallisationsgeschwindigkeit in der Weise, dafs man eine unterkühlte Flüssigkeit in einem graduirten Glasrohre bei constant gehaltener Aufsentemperatur von unten auf erstarren läfst, nachdem die Krystallisation durch Impfung eingeleitet ist. Weil die Grenzschicht durch die frei werdende Schmelzwärme stets bis auf die normale Gefriertemperatur erwärmt wird, so sollte die Krystallisationsgeschwindigkeit von der Gröfse der Unterkühlung unabhängig sein. Dies ist indessen, wie von verschiedenen früheren Beobachtern und auch wiederum von Friedländer und Tammann festgestellt wurde, durchaus nicht der Fall. Es zeigt sich vielmehr, dafs mit zunehmender Unterkühlung die Krystallisationsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Maximalwerthe anwächst, auf dem sie dann weiterhin constant bleibt. Dies Verhalten ist um so merkwürdiger, als im Gegentheil eine Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit bei gröfseren Unterkühlungen leicht daraus zu erklären wäre, dafs die frei werdende Wärme dann nicht mehr hinreicht, die Grenzschicht auf den Schmelzpunkt zu erwärmen. Der Grund für das anfängliche Wachsen der Krystallisationsgeschwindigkeit mit der Unterkühlung scheint in erster Linie in der verschiedenen Lagerung der Krystalle bei verschiedenen Graden der Unterkühlung zu liegen. Bei geringen Unterkühlungen scheiden sich einzelne grofse, ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 152—159.

schieden orientirte Krystallindividuen an der Grenzfläche ab. Bei niederen Temperaturen aber ist jeder einzelne Krystall klein und so orientirt, dafs seine Längsaxe normal zur Grenzfläche steht. Da das Wachsthum in Richtung der Längsaxe am schnellsten ist, so kann die Krystallisationsgeschwindigkeit nur dann einen maximalen (constanten) Werth annehmen, wenn alle Krystalle senkrecht zur Grenzfläche stehen. Auch die Anwesenheit von Verunreinigungen in der Lösung scheint die Krystallisationsgeschwindigkeit zu verzögern. Die Krystalle sind bei geringen Unterkühlungen stets reiner als die Lösung, bei tieferen Temperaturen nimmt der Unterschied aber ab, und schliefslich fallen die Krystalle in derselben Zusammensetzung aus, die auch der Lösung entspricht. Die Krystallisationsgeschwindigkeit wird von da ab unabhängig vom Grade der Unterkühlung und erreicht einen maximalen Werth. Dieser letztere ist bei verschiedenen Substanzen aufserordentlich verschieden. Eine Zusammenstellung der beobachteten Zahlen giebt folgende Tabelle:

	Fortschreiten der Grenzfläche pro Minute in Millimeter:
Phosphor (gelb)	60000
Azobenzol	570
Hydrozimmtsäure	280
Diphenylamin	112
Benzophenon	55
Guajacol	6
Salol	4
Betol	1

Nur wenige Eigenschaften ändern sich in so hohem Mafse mit der Natur des Stoffes, eine nähere Erforschung der Krystallisationsgeschwindigkeit scheint also noch viel Interessantes zu bieten. Der erste Schritt hierzu wäre vor der Hand allerdings nur durch eine Vermehrung des Versuchsmaterials zu thun. *R.*

G. Tammann. Ueber die Erstarrungsgeschwindigkeit[1]. — Dieselben Gesichtspunkte, die in der vorstehend referirten Arbeit von Tammann und Friedländer in umfassenderer Weise erörtert werden, hat Tammann in der vorliegenden Abhandlung zunächst an dem speciellen Falle des Benzophenons entwickelt. Dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit durch die Gegenwart von Verunreinigungen stark herabgesetzt wird, konnte direct nachgewiesen werden, ebenso dafs bei zunehmender Reinheit des Benzophenons (nach mehrfachem Umkrystallisiren) die Krystallisationsgeschwindigkeit sich ihrem Maximalwerthe annäherte. Besondere Auf-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 326—328.

merksamkeit wurde auch den gröfseren Unterkühlungen gewidmet (über 15°), bei welchen die frei werdende Schmelzwärme nicht mehr ausreicht, die Temperatur der Grenzschicht auf die Schmelztemperatur zu heben. Die Krystallisationsgeschwindigkeit nimmt dann mit sinkender Temperatur sehr schnell ab. Tammann berechnet aus der Schmelzwärme und der specifischen Wärme des Benzophenons, dafs bei — 40° die Erstarrungsgeschwindigkeit aus dem letzten Grunde anfangen mufs abzunehmen, vorausgesetzt, dafs keinerlei Wärmeableitung nach aufsen stattfindet. Weil diese aber nicht zu vermeiden ist, beginnt die Abnahme je nach den Versuchsbedingungen schon bei — 20° oder gar schon bei 0°. Taucht man ein Glasrohr von 2 mm innerem Durchmesser, gefüllt mit geschmolzenem Benzophenon, in ein Kältebad von — 40° und führt dann einen Impfstift aus Platindraht ein, so beginnt eine geringfügige Krystallisation, solange der Draht noch Wärme abgeben kann. Nachdem hört die Abscheidung auf, und es gewinnt den Anschein, als ob festes und flüssiges Benzophenon bei — 40° im Gleichgewicht wäre, obgleich der wahre Schmelzpunkt bei etwa + 49° liegt. Erst bei allmählicher Erwärmung fängt in der Nähe von — 35° die Erstarrung an und schreitet bei höheren Temperaturen zum Maximalwerthe fort, der unter gewöhnlichen Umständen bei etwa — 20° erreicht wird. *R.*

W. Ostwald. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. I[1]). — Wenn das Erstarren einer überkalteten Flüssigkeit nicht freiwillig erfolgt, so kann es doch völlig sicher durch Eintragen einer Spur des fraglichen Stoffes in fester Form herbeigeführt werden. Die erforderliche Menge des festen Körpers ist aufserordentlich gering, bekanntlich genügen oft die zufällig im Staube vorhandenen Kryställchen schon. Ostwald versuchte es trotzdem, quantitative Aufschlüsse in dieser Hinsicht zu erhalten, und wählte zu seinen Versuchen einen Stoff, der nicht, wie z. B. Natriumsulfat uud andere, im Staube sehr verbreitet ist, den Phenylester der Salicylsäure, das sogenannte Salol. Diese Substanz schmilzt bei 39,5° und bleibt im geschmolzenen Zustande unbegrenzt lange flüssig, sofern nur alle Salolkrystalle fern gehalten werden. Andere feste Stoffe dagegen können beliebig mit dem flüssigen Salol in Berührung kommen, auch mechanisches Reiben oder Erschüttern ist ohne Einflufs. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs Tröpfchen des geschmolzenen Salols auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit minimalen, aber be-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 289—330.

stimmt abgemessenen Mengen festen Salols in Berührung gebracht wurden. Die hierzu erforderliche weitgehende Theilung des festen Salols bewirkte Ostwald durch die in der Homöopathie gebräuchliche „Verreibung“ mit einem indifferenten Pulver (Milchzucker oder Quarzpulver). Wenn 1 Thl. Salol mit 9 Thln. Quarzpulver verdünnt ist, so bezeichnet man diese Verreibung als D_1, bei Verdünnung auf $^1/_{100}$ als D_2 u. s. w. Es ergab sich nun, dafs die Saloltröpfchen beim Eintragen von 0,1 mg der D_3, d. h. also von 10^{-7} g Salol noch erstarrten. Eine gleiche Menge der D_4 war indessen schon unwirksam, obwohl die darin enthaltenen 10^{-8} g Salol immerhin noch einen Würfel von 0,022 mm Seitenlänge repräsentiren, der mikroskopisch gut sichtbar wäre. Dafs aber weit kleinere Salolmengen noch wirksam sein können, ergaben einige Versuche, bei denen die minimalen Mengen schon genügten, die an einem Haare beim einmaligen Ueberstreichen über einen Salolkrystall hängen blieben. Eine Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches fand Ostwald dadurch, dafs er eine schnelle Vergänglichkeit der Wirksamkeit bei den ganz verdünnten Verreibungen nachweisen konnte. Wurden die Verreibungen frisch hergestellt, so genügte schon D_4 und D_5, in einzelnen Fällen sogar D_6 zur Auslösung der Krystallisation. Nach einiger Zeit verschwand deren Wirksamkeit allerdings. Es lag nahe, hier an ein Verdampfen des Salols zu denken, indessen konnte auch in der unwirksam gewordenen D_4 dasselbe immer noch analytisch nachgewiesen werden. Das Salol war also vorhanden, nur hatte es seine Eigenschaften als fester Körper verloren. Ostwald vermuthet, dafs die minimalen Salolmengen nach einiger Zeit in den gasförmigen Zustand übergehen und dann an der Oberfläche des Quarzes absorbirt werden. Durch eine Berechnung weist er nach, dafs dieser Vorgang der Gröfsenorduung nach beim D_4 durchaus möglich wäre. Stoffe, die weniger leicht verdampfen, wie z. B. die Mineralsalze, sind daher in gröfseren Verdünnungen wirksam und die Verreibungen derselben sind länger haltbar. Das Natriumthiosulfat brachte seine unterkühlte Lösung sogar als D_8 noch zum Erstarren, wenn auch seine Wirkung bald verloren ging (wohl in Folge chemischer Zersetzung). Ostwald wendet sich weiterhin zur Frage, ob auch eine freiwillige Entstehung von Krystallen ohne Impfung (generatio spontanea) möglich ist. Der Versuch lehrt, dafs diese in der That erfolgt, wenn die Unterkühlung der Flüssigkeit eine gewisse Grenze überschreitet. Man hat also zwei Zustände von einander zu unterscheiden, in dem einen krystallisirt die Substanz nicht freiwillig, sondern nur in Berührung mit

der festen Phase, im anderen erfolgt das Erstarren spontan. Während der flüssige Zustand also nur in der zweiten Form wirklich labil ist, nähert er sich in seinem Verhalten in der ersten dem stabilen an. Ostwald schlägt deshalb die Bezeichnung *„metastabil“* für denselben vor. Zweifellos sind der metastabile und der labile Zustand durch einen bestimmten Temperaturpunkt getrennt, doch hält dessen experimentelle Bestimmung sehr schwer, weil die Krystallisation, sowohl die spontane wie auch die angeregte, oft nur sehr langsam eintritt und fortschreitet. Beim p-Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 83°) konnte Ostwald als Bereich der metastabilen Form etwa das Intervall von 83 bis 77° ermitteln. Eine Analogie dieser Verhältnisse finden wir beim Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand wieder. Der bekannte Haken in der van der Waals'schen Curve besteht ebenfalls aus zwei metastabilen Stücken (dem Gebiet der Ueberhitzung und der Unterkühlung), sowie einem dazwischen liegenden labilen Intervall. Zweifellos wird der Schmelzvorgang durch eine ähnliche Isotherme dargestellt werden, leider ist bisher noch nicht genügendes Material zur Prüfung der Verhältnisse vorhanden. Weiterhin stellt Ostwald die Regel auf, dafs die Stoffe beim Verlassen eines Zustandes nicht den stabilsten Zustand aufsuchen, sondern den „naheliegendsten“, d. h. denjenigen, der mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreichbar ist. Beim Ausfällen von polymorphen Salzen entsteht z. B. immer erst die unbeständigere Form (z. B. gelbes Quecksilberjodid); schmelzbare Stoffe gehen bei der Sublimation durch den flüssigen Zustand (Benzoësäure), Phosphordampf verdichtet sich zu der instabileren gelben Form, Natriumchlorat bildet bei der Krystallisation erst rhombische Platten, die weiterhin in die stabilere (gewöhnliche) Würfelform übergehen. Auch bei rein chemischen Reactionen sind gleiche Verhältnisse oft zu beobachten, so bildet sich beim Einleiten von Chlor in Kalilauge nicht sofort das stabilste System $KCl + O_2$, sondern erst $KCl + KClOH$ und $KCl + KClO_3$. Eine Discussion der den einzelnen Zuständen entsprechenden Dampfdruckcurven führt zur Unterscheidung von Stoffen, deren Schmelzpunkt unterhalb, und von solchen, wo er oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt (die enantiotropen und monotropen Formen von Lehmann). Weitere Untersuchungen über die Krystallisationsanregung in übersättigten Lösungen oder Schmelzen von Natriumchlorat, Kalialaun, Chromalaun, Seignettesalz, Borax u. s. w. geben noch zur Discussion einer grofsen Zahl einzelner Erscheinungen Anlafs. So führt Ostwald den bekanntlich leicht aus-

lösend wirkenden Einflufs des Reibens mit einem Glasstabe auf die Zertrümmerung und Verstreuung schon vorhandener Krystalle zurück. Auch die Frage, wie weit die Luftfeuchtigkeit durch Lösung der minimalen Krystallspuren in den Verreibungen diese unwirksam machen kann, wird eingehend discutirt. Zum Schlufs weist Ostwald darauf hin, dafs das Impfverfahren ein werthvolles analytisches Hülfsmittel zu werden verspricht, indem es die Identificirung so minimaler Spuren gestattet, wie bisher nur die spectralanalytische Methode zu untersuchen erlaubte. Auch als Nachweis des Isomorphismus könnte die Krystallisationsanregung künftig sehr gute Dienste leisten. *R.*

F. Wald. Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung[1]. — Ostwald[2] hatte als Ergebnifs seiner Versuche unter anderem den Satz aufgestellt, dafs beim Uebergang aus einem Zustande in den anderen nicht der stabilste Zustand entsteht, sondern zunächst der nächststabilere. Gegen die von Ostwald skizzirte Erklärungsmöglichkeit polemisirt Verfasser und sieht in diesem Satz nur eine rein empirische Regel. Verfasser betont — ebenso wie es schon Ostwald gethan hat —, dafs man den Satz umkehren müsse und sich sagen müsse, dafs die monotropen (instabilen) Formen überhaupt nur bei denjenigen Stoffen bekannt sein können, bei denen sie freiwillig leichter und rascher als die stabilsten Formen entstehen. Was nun die Leichtigkeit des freiwilligen Entstehens betrifft, so hängt sie von sehr vielerlei Umständen, meist vom Charakter der Oberflächenwirkung ab. *Lt.*

V. Goldschmidt. Ueber einen interessanten Fall der krystallinen Entschmelzung[3]. — Unter Entschmelzung versteht der Verfasser den Procefs der Erstarrung einer unterkühlten Schmelze. Folgende Beobachtung wurde am Furfuraldoxim (Schmelzp. 73 bis 74°) gemacht: schmilzt man auf einem Objectträger zwei Kryställchen, kühlt die gebildeten Tröpfchen, die nahe zu einander, aber getrennt liegen, auf Zimmertemperatur ab, und entschmilzt den einen (durch Berührung mit einem Krystall der Substanz), so setzen sich allmählich an seinem, dem geschmolzenen Tropfen gegenüber liegendem Rande scharf begrenzte Kryställchen ab, die der flüssigen Substanz entgegen wachsen und zwar um so schneller, je näher sie ihr sind; sowie eins von den Kryställchen, vor den anderen den Vorsprung gewinnend, den Tropfen berührt,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 509—512. — [2]) Siehe vorsteh. Ref. — [3]) Zeitschr. Kryst. 28, 169—173.

tritt vom Berührungspunkte aus Krystallisation ein. Die Erscheinung dauert 10 bis 15 Minuten und kann bequem beobachtet werden. Sie kann dadurch erklärt werden, dafs unterhalb des Schmelzpunktes ein Körper im flüssigen Zustande einen gröfseren Dampfdruck besitzt als im festen, also der Dampf um den flüssigen Tropfen dichter ist, als um den entschmolzenen; in der Nähe des flüssigen Körpers befinden sich die Kryställchen in einer übersättigten Atmosphäre und der Dampf wird condensirt. Auch Phenylurethan und Tolylurethan, die sich genau so wie Furfuraldoxim durch Flüchtigkeit auszeichnen, lassen eine Beobachtung der Erscheinung zu. *Br.*

R. Ed. Liesegang. Chemische Vorgänge in Gallerten [1]). — Der Verfasser hatte bei der Diffusion von Salzen, welche mit einander einen unlöslichen Niederschlag bilden, die Entstehung von eigenartigen Linien, von ihm *A*-Linien genannt, beobachtet, für die er eine nicht ganz klare Erklärung gab, die jedoch von Ostwald als auf Uebersättigungserscheinungen beruhend gedeutet wurden. Liesegang bemüht sich nun, den Nachweis zu erbringen, dafs seine eigene Erklärung mit der Ostwald'schen übereinstimmt. *Bs.*

P. Orloff [2]) hat die „Veränderungen der Krystallform des Chlornatriums in der Abhängigkeit von Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen, aus denen es sich ausscheidet“, untersucht und das Auftreten von Octaëdern oder abgestumpften Würfelecken, aufser beim Zusatz von Harnstoff zur wässerigen Lösung, noch als Folge von Beimischung eines der nachstehenden Körper unter besonders einzuhaltenden Bedingungen der Temperatur- und Concentrationsverhältnisse beobachtet: HCl, $NaOH$, $CaCl_2$, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SbCl_2$, $BiCl_3$, ferner: Natriumphosphat und -borat bei Gegenwart der freien Säuren, endlich noch Glycocoll und ein Gemisch von weinsaurem Antimon-Natrium und -Barium. Er vermuthet einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den Verbindungen, in denen das Salz vor seiner Ausscheidung gestanden haben könnte, den Hydraten oder Doppelsalzen. *St.*

P. Walden. Ueber die Krystallform optisch-activer Körper [3]). — Der Verfasser hatte vor Kurzem [4]) die Meinung ausgesprochen, dafs der Pasteur'sche Satz, welcher besagt, dafs alle in Lösung activen Körper in gewendeten Formen krystallisiren, keine All-

---

[1]) Phot. Arch. 38, 129—131. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 715—774. — [3]) Ber. 30, 98—103. — [4]) Ber. 29, 1692.

gemeingültigkeit besitzt. Gegenüber entgegengesetzter Behauptungen Traube's[1]) sucht nun der Verfasser seinen Standpunkt zunächst durch Anführung neuer Beispiele zu vertheidigen; es wird von ihm auf eine ganze Reihe von Körpern, nämlich Camphersulfonamid, Bromcamphersulfonamid, Chlorcamphersulfonsäurechlorid, Campher, Menthol, Patschoulicampher und verschiedene Campherderivate hingewiesen, die sämmtlich keine hemiëdrischen Flächen erkennen lassen; auch nach anderen Methoden liefs sich in ihrer Krystallstructur keine Hemiëdrie nachweisen. Verfasser nimmt demnach an, dafs Drehungsvermögen und Hemiëdrie der Krystallform Erscheinungen verschiedener Art seien und nur zufällig — ohne causalen Zusammenhang — einander öfters parallel gehen. Aus den Beobachtungen Pasteur's, dafs ein und derselbe active Körper je nach der Wahl des Lösungsmittels mit oder ohne hemiëdrische Ausbildung krystallisirt, und aus anderen analogen Erscheinungen zieht dann der Verfasser den Schlufs, dafs es bei optisch activen Krystallen eine Art Polymorphismus giebt, wobei die verschiedenen physikalischen Molekeln der einzelnen Modificationen des Körpers verschiedene physikalische Eigenschaften, verschiedene Stabilität und verschiedenen Symmetriegrad besitzen. Er weist dann auf den Nutzen hin, den eine gründliche Bearbeitung dieses Gebietes für die Wissenschaft haben wird. *Br.*

Karl Schaum. Die Arten der Isomerie. [Eine kritische Studie[2]).] — Auf Grund sehr sorgfältig gesammelter älterer Literaturangaben und eigener Versuche gelangt Verfasser zu folgenden Resultaten: Eine scharfe Grenze zwischen physikalischer und chemischer Isomerie ist unmöglich, doch kann man im Allgemeinen sagen, dafs die physikalische Isomerie an den festen krystallinischen Zustand gebunden ist, so dafs physikalische Isomere sofort identische Schmelzen, Lösungen und Dämpfe geben, während bei chemisch-isomeren Stoffen die Verschiedenheit auch im flüssigen, gelösten und dampfförmigen Zustande fortbesteht. Einen Uebergang zwischen beiden Classen bilden die reciprokisomeren Stoffe, deren Schmelzen, Lösungen und Dämpfe mehr oder weniger rasch identisch werden (Tautomerie). Amorphe Stoffe sind als überkaltete Flüssigkeiten mit sehr grofser innerer Reibung und kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit aufzufassen. Der Unterschied zwischen „monotrop“ isomeren und „enantiotrop“ isomeren Krystallen ist nicht principiell, sondern hängt von der

[1]) Ber. 29, 2446. — [2]) Habilitationsschrift, Marburg 1897.

relativen Lage des Umwandlungspunktes und der Schmelzpunkte beider Formen ab. Der Dampfdruck und die Löslichkeit (in allen Lösungsmitteln) der stabileren physikalisch-isomeren Form mufs stets kleiner sein als die entsprechenden Gröfsen der weniger stabilen. Bei physikalisch-isomeren Metallen mufs die stabilere Form einen geringeren elektrolytischen Lösungdruck als die andere Form haben (also edler sein). Die Experimentaluntersuchungen bezogen sich zunächst auf die Identität der Schmelzflüsse und Lösungen physikalisch-isomerer Stoffe. Bei Benzophenon wurde der Beweis dadurch erbracht, dafs übersättigte Lösungen und überkaltete Schmelzen der einen Modification mit der anderen geimpft wurden und diese letztere auskrystallisiren liefsen. Bei den Schmelzen der beiden isomeren Hexachlorketo-R-Pentene wurde das specifische Gewicht und der Brechungsexponent identisch gefunden. Aus älteren Angaben von Tanatar zieht Verfasser ebenfalls den Schlufs, dafs die Schmelzen der beiden Formen von Benzophenon und von Jodchlorid identisch sind. Verfasser schildert bei dieser Gelegenheit die Schwierigkeit, metastabile Formen zu erhalten, und die verschiedenen Umstände, welche den freiwilligen Uebergang der metastabilen Modification in die stabile begünstigen. Unter Anderem scheint die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle zu spielen, da z. B. die labile Benzophenonform um so leichter erhalten wird, je stärker die Schmelze erhitzt war. Auch Oberflächenwirkungen sind von Bedeutung. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist ceteris paribus bei metastabil erstarrten Schmelzflüssen gröfser als bei Pulvern. Sie wird ferner mit fallender Temperatur immer geringer. So z. B. ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen Form von Hexachlorketodihydrobenzol bei Zimmertemperatur so gering, dafs sie jahrelang ohne merkliche Aenderung in Berührung mit der stabilen Form sein kann. Verfasser untersucht ferner die elektromotorische Kraft des gewöhnlichen Zinns gegen das „graue“ und findet, dafs unterhalb etwa 15° C. das graue, oberhalb das gewöhnliche Zinn stabiler ist. Trotzdem diese Versuche mit Angaben von Markownikoff und Schertel übereinstimmen, sieht Verfasser seine Versuche noch nicht als bindend genug an, um daraus den Schlufs zu ziehen, dafs der Umwandlungspunkt etwa bei Zimmertemperatur liegt. Zum Schlufs bespricht Verfasser kritisch einige aus der Literatur bekannte Fälle von Isomerie und kommt unter Anderem zum Schlufs, dafs die Isomerie bei Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff zum Theil chemische Isomerie ist, ebenso, wie bei einigen organischen Stoffen: Stilben-

dichlorid, Dibromfluoren, Isohydrobenzoïnbiacetat, Tribenzhydroxylamin, Benzanisbenzhydroxylamin. *Lt.*

William Jackson Pope. Polymorphismus an Explanation of the Thermochemical Peculiarities of Chloral and Bromal Hydrates [1]). — Die von Berthelot am Chloralhydrat und von Bruner am Bromalhydrat gefundene Erscheinung, dafs beide Körper unmittelbar nach dem Erstarren aus dem Schmelzflufs eine gröfsere Verbrennungswärme besitzen als nach längerem Liegen im festen Zustande, wird vom Verfasser durch den Uebergang in eine andere Modification erklärt, den er mikroskopisch sehr gut beim Chloralhydrat (Uebergang einaxiger Nadeln in monokline Tafeln), weniger gut beim Bromalhydrat beobachten konnte; dieser Uebergang, der unter Wärmeentwickelung erfolgen mufs, hat zur Folge, dafs die zweite Modification eine geringere Verbrennungswärme besitzt. Bei zwei anderen Verbindungen, dem Thymol und Menthol, die meist breiig erstarren und erst allmählig fest werden, konnte Bruner keine Verschiedenheiten der Verbrennungswärmen nachweisen; beim Thymol fand der Verfasser auch keine krystallographischen Verschiedenheiten der beiden Modificationen, wohl aber beim Menthol: dasselbe erstarrt zunächst zu einem Aggregat radical geordneter Nadeln, die nach ganz kurzer Zeit in ein Gemenge feinster Nädelchen übergehen; doch liefs sich der Vorgang calorimetrisch nicht verfolgen. *Br.*

A. P. N. Franchimont. Ueber den Schmelzpunkt organischer Substanzen [2]). — Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung befindet sich in Abhängkeit von der Natur ihrer Zusammensetzung. Allein dieses Abhängigkeitsverhältnifs ist so complicirt, dafs wir noch weit davon entfernt sind, dasselbe etwa aus der Constitution der Verbindung oder aus der Natur der zusammensetzenden Elemente voraussagen zu können. Selbst die Unterschiede des Schmelzpunktes, welche durch Substitution von Elementenatomen bestimmter Gattung durch andere hervorgerufen werden, entziehen sich in quantitativer Beziehung unserer Berechnung. Dagegen können in qualitativer Hinsicht mehrere Gesetzmäfsigkeiten aufgestellt werden, mit deren Aufzeichnung sich die vorliegende Abhandlung, welcher eine Anzahl von Tabellen beigefügt ist, beschäftigt. Es sind folgende Regelmäfsigkeiten gefunden worden: 1. Der Ersatz zweier an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome durch Sauerstoff verur-

---

[1]) Chem. News **74**, 95—96. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 126—161.

sacht eine Erhöhung des Schmelzpunktes. Dieses geht hervor aus der Vergleichung der Schmelzpunkte der normalen Kohlenwasserstoffe mit denen der 2-Ketone, der symmetrischen Ketone der Formel $(C_nH_{2n+1})_2CO$ und der Aldehyde, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome besitzen. Während der Unterschied im Schmelzpunkte der 2-Ketone und der symmetrischen Ketone gleichen Kohlenstoffgehaltes nur sehr gering erscheint, schmelzen die Aldehyde durchweg höher als die entsprechenden Ketone. Es liegen die Schmelzpunkte der Säuren höher als die der entsprechenden Ketone, der normalen Polyketone höher als die der normalen Monoketone, der normalen einbasischen und zweibasischen Ketonsäuren höher als die der entsprechenden Säuren. 2. Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt wird. Diese Regel ist begründet durch die Schmelzpunkte der primären und secundären Alkohole gegenüber denen der normalen Kohlenwasserstoffe. Bei kleinen Kohlenstoffketten ist der Einfluſs des Eintrittes einer Hydroxylgruppe für Wasserstoff viel ersichtlicher als bei gröſseren. Durch Einführung einer zweiten oder mehrerer Hydroxylgruppen steigt der Schmelzpunkt weiter. Auch in den nicht normalen Reihen ist der den Schmelzpunkt erhöhende Einfluſs des Eintrittes von Hydroxylgruppen bemerkbar. Ebenso steigt der Schmelzpunkt bei Umwandlung der Aldehyde in die entsprechenden Säuren, sowie beim Eintritt von Hydroxylgruppen in Säuren. 3. Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn ein Wasserstoffatom durch die Gruppe NH_2 ersetzt wird. So bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und den Aldehyden. Der Eintritt einer weiteren Gruppe NH_2 erhöht den Schmelzpunkt von Neuem. 4. Wenn ein Stickstoffatom drei Wasserstoffatome ersetzt, so steigt der Schmelzpunkt, wie die Cyanüre und Dicyanüre der aliphatischen Reihe beweisen. 5. Während der Eintritt von Sauerstoff und Stickstoff an Stelle von Wasserstoff unter Vermehrung des Atomgewichtes den Schmelzpunkt steigert, macht der Eintritt der Gruppe CH_3 denselben im Allgemeinen sinken. Das letztere findet stets statt, wenn CH_3 ein an Sauerstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt, wie die Methylester der Säuren im Vergleich zu diesen und die Methyläther der Phenole im Vergleich zu ihren Muttersubstanzen beweisen. 6. Ersetzt die Gruppe CH_3 ein Wasserstoffatom, welches an den Stickstoff der Gruppe NH_2 gebunden ist, so sinkt der Schmelzpunkt. Als Beispiele für diese Regel sind die Amide im Allgemeinen und die Amine der aromatischen Reihe angeführt. Bei Ersatz des zweiten Wasser-

stoffatomes der Gruppe NH_2 findet mitunter Erhöhung des Schmelzpunktes nicht nur dem des Monosubstitutionsproductes, sondern auch dem der Muttersubstanz gegenüber statt, während in anderen Fällen dadurch der Regel gemäfs der Schmelzpunkt herabgedrückt wird. 7. Der Schmelzpunkt sinkt, wenn ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 ersetzt wird. So schmelzen die Aldehyde bei höherer Temperatur als die Methylketone. Die Schmelzpunkte einer grofsen Anzahl von ein- und zweibasischen Säuren sind höher als die ihrer Methylsubstitutionsproducte. Durch den Eintritt von Methylgruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Säuren wird der Schmelzpunkt der entstehenden Derivate erniedrigt. Diese Erniedrigung hängt bezüglich ihrer Quantität sehr von der relativen Stellung der Gruppe CH_3 zu anderen Gruppen ab. Der Fall, in welchem die eintretende Gruppe CH_3 ein Wasserstoffatom einer schon vorhandenen Gruppe CH_3 ersetzt, ist besonders zu betrachten, weil hierbei gleichzeitig eine Gruppe CH_3 verschwindet, so dafs der Effect auf die Einschiebung der Gruppe CH_2 hinausläuft. Wie Reihen von wirklich homologen Verbindungen zeigen, kann in diesem Falle der Schmelzpunkt steigen, doch kann auch das Gegentheil stattfinden. So schmelzen die Aethylester im Allgemeinen niedriger als die entsprechenden Methylester, ebenso die Aethylamide im Vergleich zu den Methylamiden. Wird ein zweites an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom in gleicher Weise durch die Gruppe CH_3 ersetzt, so steigt der Schmelzpunkt oft, was immer stattfindet, wenn die drei Wasserstoffatome einer Gruppe CH_3 durch drei Gruppen CH_3 ersetzt werden. Bei Eintritt der Gruppe CH_3 in eine Molekel wird die Symmetrie derselben mehr oder weniger verändert, und dieser Umstand hat einen grofsen Einflufs auf den Schmelzpunkt, wie die Methyl- und Dimethylmalonsäure zeigen. Eine noch gröfsere Veränderung der Symmetrie wird durch die Gruppe C_2H_5 als längere Seitenkette bewirkt. Als Beispiel dienen die Aethyl- und Methylmalonsäure, welche beide niedriger schmelzen als die Malonsäure selbst. Im Allgemeinen bemerkt man, dafs bei theilweiser Herstellung der Symmetrie durch den Eintritt von Alkylen der Schmelzpunkt steigt. Auf die Symmetrie der Molekel ist auch der Umstand zurückzuführen, dafs die einbasischen Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen bei höherer Temperatur schmelzen als diejenigen derselben homologen Reihe, welche ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten, so dafs in wirklich homologen Reihen der Schmelzpunkt der Glieder nicht immer mit dem Kohlenstoff-

gehalte steigt. Auch für die Reihe der zweibasischen Säuren hat Baeyer die analoge Gesetzmäfsigkeit bemerkt. Für die Reihe der normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigt sich das Gesetz, dafs beim Uebergange von einem Körper mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen zum nächst höheren die Zunahme des Schmelzpunktes geringer ist, als beim Uebergange von einem Körper mit ungerader Kohlenstoffatomzahl zum nächst höheren. 8. Durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen der Gruppe CH_3 durch die Gruppe CH_2 sinkt der Schmelzpunkt, wie man an den normalen gesättigten Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren mit endständiger Gruppe CH_2 beobachten kann. Dagegen steigt der Schmelzpunkt, wenn in normalen gesättigten Kohlenwasserstoffen die drei Wasserstoffatome der Gruppe CH_3 durch die Gruppe CH ersetzt werden. Um den Einflufs der einfachen Hinwegnahme von Wasserstoffatomen ohne Ersatz auf den Schmelzpunkt einer Verbindung beurtheilen zu können, mufs man den Ort der entstehenden doppelten oder dreifachen Bindung beachten. Bei Vergleich der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit den ungesättigten bemerkt man, dafs die Wegnahme von zwei Atomen Wasserstoff von der Stelle 1 und 2 den Schmelzpunkt sinken macht. Bei Wegnahme von weiteren zwei Wasserstoffatomen von denselben Stellen steigt der Schmelzpunkt, bleibt aber noch unter dem der gesättigten Verbindung, während die Isomeren, bei denen die doppelte oder dreifache Bindung zwischen den Stellen 2 und 3 gelegen ist, höher schmelzen als die gesättigten Verbindungen. Läfst man in einer Molekel mehr als eine doppelte oder dreifache Bindung entstehen, so wird der Schmelzpunkt gesteigert. Werden zwei Wasserstoffatome, welche nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, durch die Gruppe CH_2 ersetzt, so entsteht eine cyklische Verbindung. Dasselbe ist der Fall, wenn Wasserstoffatome, die nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, herausgenommen werden. Bei diesen Fällen ist zu unterscheiden, ob gleichzeitig vorhandene Gruppen CH_3 durch die bewirkte Aenderung der Molekel verschwinden oder nicht. Obgleich zur Lösung der Frage nach dem Verhalten des Schmelzpunktes in diesen Fällen nur sehr wenige Thatsachen herangezogen werden können, so lässt sich doch zeigen, dafs in beiden Fällen durch die Entstehung einer cyklischen Verbindung der Schmelzpunkt gesteigert wird. 9. Durch Eintritt eines Halogenatomes für Wasserstoff sinkt im Allgemeinen der Schmelzpunkt des betreffenden Derivates, trotz der Erhöhung des Molekulargewichtes. Von

den drei Halogenverbindungen besitzt das Jodsubstitutionsproduct den höchsten, das Chlorsubstitutionsproduct den niedrigsten Schmelzpunkt. Aber selbst durch Eintritt des Jodatoms steigt der Schmelzpunkt nur sehr wenig, oder sinkt sogar in gewissen Fällen. Das eintretende Halogenatom mufs wie eine Seitenkette betrachtet werden, welche einen grofsen Einflufs auf die Symmetrie des Gesammtcomplexes ausübt. Eine Steigerung des Schmelzpunktes, welche durch Eintritt von Chlor bei einigen Aldehyden und Säuren der alipathischen Reihe stattfindet, ist der Wirkung der eintretenden Symmetrieveränderung zuzuschreiben. Sonst ist das Gesetz der Erniedrigung des Schmelzpunktes bei Eintritt von Chlor nachzuweisen bei den Säurechloriden, welche niedriger schmelzen als die entsprechenden Aldehyde und Säuren, und bei den chlorirten Kohlenwasserstoffen, welche ebenfalls niedriger schmelzen als ihre Muttersubstanzen. Bei Eintritt von mehr als einem Atom Chlor in eine Molekel steigt der Schmelzpunkt, besonders wenn drei Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Wenn sich die Chloratome auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilen, so ist ihre relative Entfernung von einander von Einfluss. Das Gleiche gilt von den Jod- und Bromsubstitutionsproducten. 10. So wie der Eintritt von Sauerstoff oder Stickstoff an Stelle von Wasserstoff den Schmelzpunkt steigert, ist dies auch bei Eintritt der Gruppen NO, NOH und NO_2 der Fall. Der Verfasser warnt schliefslich davor, den gefundenen Gesetzmäfsigkeiten und den gezogenen Schlüssen zu viel Werth beizulegen, und giebt eine Reihe von sehr bemerkenswerthen Auseinandersetzungen, welche die Umstände erörtern, die ausser der atomistischen Zusammensetzung und den andeutungsweise erwähnten Symmetrieverhältnissen noch einen Einflufs auf den Schmelzpunkt einer organischen Verbindung ausüben können. *Hr.*

B. v. Schneider. Ueber die Schmelzpunkte einiger organischen Verbindungen[1]). — Ebenso wie Landolt[2]) kommt v. Schneider zu dem Ergebnifs, dafs es bei der Bestimmung von Schmelzpunkten durchaus nothwendig ist, mit gröfseren Substanzmengen zu arbeiten. Am vortheilhaftesten ist es, die Temperatur der Erstarrung zu ermitteln, und schon bei Verwendung von 13 bis 15 ccm der Flüssigkeit konnte v. Schneider in dieser Weise bis auf 0,2° sichere Zahlen erhalten. Die Schmelzpunktsbestimmungen mittelst der bekannten Capillarröhrchen geben sehr häufig fehlerhafte Resultate, die meist zu hoch, oft aber auch zu niedrig

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 225—236. — [2]) Daselbst 4, 371.

ausfallen. B. v. Schneider weist dies an einigen von E. Haase [1]) erhaltenen Zahlen nach. Derselbe hatte nach der Capillarenmethode gefunden, dafs Anisol und Phenetol bei — 75° noch nicht erstarren. v. Schneider stellte ihre Schmelzpunkte indessen zu — 37,8° und — 33,5° sicher fest. Auch in anderen Fällen waren die Messungen von Haase fehlerhaft; in einer Reihe waren z. B. unter sieben Fällen fünf Schmelzpunkte zu tief, einer richtig und einer zu hoch bestimmt. v. Schneider hat ferner die Messungen von Henry [2]) einer Revision unterzogen und grofsentheils bestätigen können. Wie jener konnte er die Bemerkung machen, dafs die Ester der Oxalsäurereihe ähnlich wie die Säuren selbst eine Gesetzmäfsigkeit zeigen derart, dafs ihre Schmelzpunkte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte abwechselnd steigen und fallen.

Säuren	Schmelzpunkt	Dimethylester Schmelzpunkt	Diäthylester Schmelzpunkt
Oxalsäure	+ 212	+ 50° bis 51°	— 41
Malonsäure . . .	+ 132	unter — 80	— 49,8
Bernsteinsäure . .	+ 180	+ 20	— 20,8
Brenzweinsäure .	+ 97,5	unter — 80	— 80,0
Adipinsäure . . .	+ 148	—	—

Die Brenzweinsäureester waren leider nicht die der normalen Säure, sondern die der gewöhnlichen, wodurch das Bild ein wenig verschoben wird. Aehnliche Verhältnisse wurden bei den Halogenessigsäuren und ihren Amiden constatirt. Folgende Tabelle giebt die Schmelzpunkte derselben.

	Schmelzpunkt der Säuren	Schmelzpunkt der Amide		Schmelzpunkt der Säuren
Essigsäure . . .	16,5	82	Essigsäure . . .	16,5
Monochlorsäure .	63	119	Monobromsäure .	51
Dichlorsäure . .	12,5	98	Dibromsäure . .	50
Trichlorsäure . .	58,5	136	Tribromsäure . .	135

Zum Schlufs theilt v. Schneider eine Reihe seiner neuesten Messungsresultate mit, aus denen sich verschiedene erwähnenswerthe Regelmäfsigkeiten ergeben. So zeigte sich ausnahmslos, dafs die Chlorverbindungen niedriger zu schmelzen pflegen, als

[1]) Siehe JB. f. 1893, S. 98. — [2]) Compt. rend. 100, 943; 101, 250.

die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen. Ferner, wenn verschiedene Halogene mit einem Körper verbunden sind, dafs der Einflufs des Halogens mit dem niedrigeren Atomgewicht überwiegt:

Chlorbenzol	— 45°	Aethylenchlorid	— 36
Brombenzol	— 30,5	Aethylenbromid	+ 9,2
Jodbenzol	— 28,5	Aethylenjodid	+ 81
Chloräthyl	— 142,5	Aethylenchlorobromid .	— 16,6
Bromäthyl	— 125,5	Aethylenchlorojodid . .	— 15,6
Jodäthyl	— 118	Aethylenbromojodid . .	+ 28

Ferner erkennt man, dafs die Chlorverbindungen, soweit das vorliegende Material reicht, niedrigere Schmelzpunkte aufweisen als die entsprechenden Cyanverbindungen.

{ Chlorbenzol	— 45°	{ Methylchlorid	?
{ Benzonitril	— 12,9	{ Acetonitril	— 44,4
{ Benzylchlorid	— 43,2	{ Aethylchlorid	— 142,5
{ Benzylcyanid	— 24,6	{ Aethylcyanid	— 103,5

Auch die Symmetrie der Stellung übt grofsen Einflufs auf die Schmelzpunkte aus:

Aethylenchlorid	— 36°	Methylanilin . . .	unter — 80°
Aethylidenchlorid . . .	— 101,5	Diäthylanilin . . .	— 38,8
Dimethylanilin	+ 0,5	Aethylanilin . . .	unter — 80

Ebenso bei den Senfölen, wo das Allylsenföl infolge seines unsymmetrischen Radicals einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt besitzt.

Methylsenföl	+ 35,0°	Phenylsenföl	— 21
Aethylsenföl	— 5,9	Allylsenföl	unter — 80

R.

H. Moissan. Sur la volatilisation de quelques corps réfractaires[1]). — Zum Nachweis der Flüchtigkeit von chemischen Körpern im elektrischen Ofen bedient sich der Verfasser einer U-förmig gebogenen Kupferröhre, die im Inneren durch Wasser unter dem Druck von 1 Atm. gekühlt wird. Die Röhre befindet sich 2 cm über dem Lichtbogen. Am Anfange des Versuches war die Temperatur des Kühlwassers 15,4°, am Schlusse des Versuches betrug sie nur 17,5°, die Kühlung war also eine vollständige. Wurde im Ofen Magnesiumpyrophosphat erhitzt, so schlug sich an der Röhre elementarer Phosphor und Magnesiumoxyd nieder, das Molekül war demnach vollkommen der Dissociation anheimgefallen. Asbest zerlegt sich bei sechs Minuten langem Erhitzen bei einem Strome von 300 Amp. und 75 Volt vollkommen.

[1]) Ann. chim. phys. [2] 9, 133—144.

An der Röhre schlägt sich viel SiO_2 und MgO neben sehr kleinen Mengen von C und Si nieder. *Kupfer* verdampft bei einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt sehr lebhaft, die dabei sichtbaren gelben Dämpfe sind CuO; nach fünf Minuten waren von 103 g 26 g Cu verdampft. *Silber* geräth in lebhaftes Sieden und destillirt mit der gröfsten Leichtigkeit. Auch das *Platin* schmilzt leicht im elektrischen Ofen und verflüchtigt sich, so dafs die Röhre von glänzenden erstarrten Tropfen bedeckt ist. Aluminium verflüchtigt sich bei 250 Amp. und 70 Volt und oxydirt sich dabei theilweise zu Al_2O_3. Ebenso verflüchtigt sich Zinn zum Theil als Metall, zum Theil als Oxyd. Gold verflüchtigt sich leicht bei 360 Amp. und 70 Volt und giebt bei seiner Condensation aufser Kügelchen schillernde Beschläge. Während zehn Minuten und bei einem Strome von 380 Amp. und 80 Volt liefsen sich 400 g Mangan bis auf wenige Gramm, die in Form einen Carbids zurückblieben, vollkommen verflüchtigen. Mit grofser Leichtigkeit destilliren auch Eisen und Uran. *Silicium* verflüchtigt sich bei 300 Amp. und 80 Volt, im Ofen bleibt Silicium und Carbide desselben zurück. Bor läfst sich nicht auf diese Weise zur Verflüchtigung bringen, da sich ein Kohlenstoffborid bildet. Der Kohlenstoff geht beim Stromdurchgange in Graphit über und auf der Röhre befinden sich geringe Mengen von einer braunen Varietät des Kohlenstoffs. Die sonst als unschmelzbar geltenden Oxyde wie CaO, MgO, ZrO_2 und SiO_2 gerathen im Ofen in lebhaftes Kochen und überziehen die Kupferröhre vollkommen. *Mr.*

A. Heydweiller. Die Erstarrungscontraction für einige organische Verbindungen[1]. — Heydweiller bestimmte die Volumänderungen, welche die folgenden Substanzen: Benzol, Phenol, Menthol, Thymol, Stearinsäure, Naphtalin beim Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand erleiden. Die angewandte Methode war die gewöhnliche dilatometrische: das Dilatometer bestand aus Glas und wurde mit etwa 10 g Substanz und mit 50 g Quecksilber als Absperrflüssigkeit gefüllt. Das Quecksilber war durch Destillation gereinigt und besonders auch durch mehrfaches Auswaschen mit Alkohol von jeder Verunreinigung durch Fette befreit. Sein Ausdehnungscoëfficient war ebenso wie der des Glases bestimmt und wurde natürlich bei Berechnung der Volumänderungen in Ansatz gebracht. Die Temperaturen konnten durch Einsetzen des Dilatometers in ein grofses, beständig umgerührtes Wassergefäfs genügend constant gehalten werden. Sehr wesentlich

---

[1]) Ann. Phys. 61, 527—540.

war die Reinheit der untersuchten Substanzen, indem schon geringe Spuren beigemengter Verunreinigungen wohl im Zusammenhang mit der Gefrierpunktsdepression auch die Volumänderung beim Erstarren sehr stark beeinflussen. Auch die Einschlüsse von Luft können zu grofsen Fehlern Anlafs geben; so fielen die Volumänderungen bei lufthaltigem Benzol z. B. um etwa 30 Proc. kleiner aus als beim reinen. Es war ausnahmslos zu beobachten, dafs bei steigender Temperatur die Erstarrungscontraction erst zunahm und dann abnahm, d. h. die Ausdehnung der Substanz im festen Zustande war erst kleiner, in der Nähe des Schmelzpunktes aber gröfser als im flüssigen. Heydweiller glaubte dies Verhalten zunächst auf Rechnung etwa vorhandener Unreinheiten setzen zu sollen, da aber auch ganz reine Substanzen, wie z. B. Stearinsäure, die gleiche Eigenthümlichkeit in stark ausgeprägter Weise zeigen, so ist die Annahme nothwendig, dafs das Volumen auch bei ganz reinen Körpern in der Nähe des Schmelzpunktes beschleunigt zunimmt. Es ist deshalb schwer, über das wahre Volumen der festen Substanz bei der Schmelztemperatur etwas auszusagen. Wenn man die Extrapolirung dieses Volumens aus der Curve der Volumzunahme bei niederen Temperaturen versucht, so erhält man einen zu kleinen Werth, extrapolirt man nur aus dem letzten schnell ansteigenden Theil der Curve, so wird die erhaltene Zahl zu grofs. Heydweiller hat die Berechnungen des Δv stets für beide Werthe durchgeführt und den wahren Werth so in Grenzen von 0,01 bis 0,02 Abstand eingeschlossen. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Gefrier-punkt	Spec. Gew. im flüssigen Zustande	Spec. Volumen d. festen Substanz beim Schmelzpunkt	Δv
Benzol	5,35	0,8886 bei 10,7°	v_s = 0,9877 = 0,9962	max. = 0,1304 min. = 0,1219
Phenol	40,80	1,0582 bei 40,65°	= 0,8912 = 0,8991	max. = 0,0540 min. = 0,0461
Menthol . . .	41,37	0,8822 bei 40,9°	= 1,0685 = 1,0853	max. = 0,0653 min. = 0,0485
Thymol	49,41	0,9804 bei 45,98°	= 0,9804 = 0,9941	max. = 0,07[illegible]9 min. = 0,0572
Naphtalin . . .	79,86	0,9771 bei 80,76° 0,9632 „ 100,86°	= 0,8777 = 0,8990	max. = 0,1454 min. = 0,1241
Stearinsäure . .	67,78	0,8463 „ 69,16°	= 1,0515	min. = 0,1387

Heydweiller hat ferner versucht, eine Beziehung zwischen der Erstarrungsänderung des specifischen Volumens und anderen physikalischen Gröfsen ausfindig zu machen. Wenn man die van der Waals'sche Theorie des Flüssigkeitszustandes auch auf den Moment des Schmelzens ausdehnen dürfte, so würden aus der Erstarrungswärme und der Aenderung des specifischen Gewichtes die Constanten des inneren Druckes zu berechnen sein. Andererseits ergiebt sich aus den kritischen Daten (Druck und Volum) ein Werth für dieselbe Gröfse. Es zeigte sich nun indessen bei einer Durchführung dieser Rechnungen, dafs die auf letztere Art berechneten Drucke stets um vieles kleiner waren als die ersteren. Der innere Druck mufs also beim Erstarren stärker zunehmen, als dem van der Waals'schen Gesetze entsprechen würde. Zu demselben Schlusse führt übrigens auch die bekanntlich sehr starke Zunahme der inneren Reibung beim Erstarren. *R.*

Pionchon. Beobachtungen über die Molekularvolume verschiedener krystallisirter Kohlehydrate bei 0° [1]. — Joule und Playfair haben gefunden, dafs Rohrzucker und Milchzucker bei 0° das nämliche Volumen einnehmen wie die darin enthaltenen Elemente des Wassers als Eis. Um zu prüfen, ob dieselbe Beziehung auch für andere krystallisirte Kohlehydrate gelte, hat der Verfasser die specifischen Gewichte mehrerer krystallisirter Kohlehydrate bei 0° durch Wägung in Toluol festgestellt.

	Xylose	Lävulose	Melezitose	Raffinose
Specifisches Gewicht bei 0°	1,535	1,555	1,5565	1,465

Es ergeben sich hieraus und aus den in der Literatur vorliegenden Daten die folgenden Molekularvolume:

	Molekularvolumen	Volumen des Wasserstoffs und Sauerstoffs als Eis
Xylose $C_5H_{10}O_5$	97,7	97,99
Glukose $C_6H_{12}O_6$	117,0	117,6
Lävulose $C_6H_{12}O_6$	115,7	117,6
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	215,1	215,6
Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	235,2	235,2
Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$	347,7	352,8
Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$	405,4	411,58

[1]) Compt. rend. 124, 1523—1525.

Die Abweichungen zwischen den beiden Zahlenreihen sind nicht so grofs, dafs dadurch die Regel von Joule und Playfair direct als widerlegt anzusehen wäre. Bestimmt man das Molekularvolumen eines Kohlehydrats $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ nach der Formel:

$$V_m = 9,9\,\alpha + 6,2\,\beta + 5,5\,\gamma + 2,3\,\gamma' + 0,4\,\gamma'' + 24,6,$$

so erhält man bei Xylose und Lävulose Uebereinstimmung zwischen den gefundenen (195,4 und 231,4) und berechneten Molekularvolumen (193,4 und 232,8). Welche Werthe der Verfasser den Factoren γ, γ' und γ'' zuschreibt, die die Anzahl der Säuresauerstoffatome, der Alkoholsauerstoffatome und der Aldehydsauerstoffatome ausdrücken, ist nicht angegeben, ebenso wenig, weshalb die Molekularvolume doppelt so grofs angenommen werden, als sich bei Division des Molekulargewichts durch das specifische Gewicht ergiebt. Bei Melezitose, Raffinose und Lactose stimmen die aus der Formel berechneten Molekularvolume nur dann mit den gefundenen, wenn man für das Krystallwasser in diesen Kohlehydraten dasselbe Molekularvolumen annimmt, welches dem Wasser als Eis zukommt. *Bdl.*

H. Landolt. Ueber das Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande[1]). — Gegenüber den bisherigen Methoden, circularpolarisirende Krystalle entweder im natürlichen Zustande oder als geschliffene Platten zu untersuchen, bot erst Interesse, dieselben auch als ganz feine Pulver aufgeschlemmt in einer Lösung vom gleichen Brechungsindex zu untersuchen. So wurde Natriumchlorat in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff untersucht. Um das Pulver suspendirt zu erhalten, wurde das Polarisationsrohr durch einen kleinen Motor mäfsig schnell um seine Axe gedreht. Bei zu grofser Drehungsgeschwindigkeit nimmt der Drehungswinkel ab, weil durch Centrifugalkraft die Krystalle an die Wandungen des Rohres gedrückt und von der Mitte entfernt werden. Es ergab sich, dafs Natriumchlorat bei einer Korngröfse von 0,004 bis 0,012 mm noch völlig diejenige krystallinische Structur besitzt, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist. Dies Pulver ergab nämlich die specifische Drehung: $+ 1,41^0$ [für 1 mm massives Salz berechnet], während für feste Krystalle $+ 1,42^0$ ergaben. Im gelösten Zustande dagegen ist Natriumchlorat völlig inactiv. *Bs.*

F. Becke. Beziehungen zwischen Dynamometamorphose und Molekularvolum[2]). — Verfasser zeigt, dafs Felsarten, die durch

[1]) Ber. 29, 2404—2412. — [2]) Kais. Akad. der Wissensch. in Wien 1896.

Dynamometamorphose aus gewissen massigen Gesteinen entstanden sind, dieselbe elementare Zusammensetzung haben wie jene (abgesehen von einem kleinen Wassergehalt); die Elemente haben sich nur zu anderen Mineralien verbunden: so z. B. kann man den Muscovit und Quarz im Sericitschiefer aus Orthoklas ableiten, im Gabbro und Diabas sind wiederum Natrium, Calcium, Aluminium und Silicium zu basischen Plagioklasen verbunden u. s. w. Verfasser meint, dafs eine Dynamometamorphose von Gesteinen vielleicht immer so verläuft, dafs die neu entstandenen Bestandtheile ein möglichst kleines Volum einnehmen; an dem Beispiel der Umwandlung des Oligo-, Plagio- und Orthoklases unter Zuhülfenahme von Wasser in Albit, Zoisit, Muscovit und Quarz (in Diabasschiefern und gewissen Gabbros) wird in der That eine Contraction des Volums nachgewiesen. *Br.*

R. Brauns. Ueber Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt von Mineralien, ihrer Zonenstructur und Ausscheidungsfolge in Ergufsgesteinen. Temperatur der Laven [1]). — Anknüpfend an die Arbeit Becke's „Ueber Zonenstructur der Krystalle in Erstarrungsgesteinen", behauptet der Verfasser, dafs sich ein Mineral aus dem Magma nur bei einer Temperatur ausscheiden kann, die unterhalb seines Schmelzpunktes bei dem herrschenden Druck liegt; wenn die Temperatur des Magmas zwischen den Schmelzpunkten zweier Verbindungen liegt, so kann sich die schwerer schmelzbare zunächst ausscheiden; dies ist aber nicht unbedingt zu erwarten, da die Ausscheidung aufser vom Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung, noch — und zwar in höherem Grade — von ihrer Löslichkeit abhängt, die nun wiederum von der Zusammensetzung der Lösung, der Temperatur und dem Drucke abhängig ist. Aus demselben Grunde erfolgt die Ausscheidung mehrerer Verbindungen nicht proportional ihrem Schmelzpunkte. Da sich eine Verbindung aus dem Magma nicht oberhalb einer ihren Schmelzpunkt überschreitenden Temperatur ausscheidet, so kann die obere Temperaturgrenze einer erstarrenden Lava bei Kenntnifs der ausgeschiedenen Verbindungen angegeben werden. So scheint es, dafs man bisher die Erstarrungstemperaturen von Laven zu hoch angenommen hat. Bei intratellurisch erstarrenden Laven kommt dann allerdings die Schwierigkeit hinzu, dafs die einzelnen Ausscheidungen unter Druck erfolgen, und man über die Verschiebung der Schmelzpunkte unter Druck nichts Genaues weifs. *Br.*

---

[1]) Tschermak's Mittheil. 17, 485—491.

F. Rinne. Isotypie bei chemisch einfachen Körpern und der Carborund [1]). — Unter Isotypie versteht der Verfasser das Auftreten gewisser typischer Formentwickelungen bei den verschiedensten einfach zusammengesetzten Körpern, unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Es werden die früheren Betrachtungen des Verfassers über diesen Gegenstand (N. Jahrb. f. Mineral. 1894, I, 1) recapitulirt, namentlich werden die einzelnen Formentypen ausführlich discutirt. Alsdann zeigt der Verfasser, dafs auch der neu erforschte Carborund (CSi) sich anderen chemisch einfachen Körpern anschliefst und in der von ihm aufgestellten krystallographischen Tabelle unterbringen läfst: der hexagonal krystallisirende Carborund wird durch die Gröfse des Winkels zwischen der Grundpyramide und der Basis mit den einfachen Körpern des sogenannten Magnesiumtypus verknüpft. *Br.*

J. Beckenkamp. Eine Beziehung zwischen dem elektrischen, chemischen und geometrischen Verhalten der Krystalle [2]). — Der Aragonit ($CaCO_3$) und der Baryt ($BaSO_4$), welche in der rhombisch-holoëdrischen Classe krystallisiren, weisen die pyroelektrischen Erscheinungen in hervorragender Weise auf. Eine gewisse symmetrische Vertheilung der elektrischen Polarität macht sich bei beiden Krystallen insofern geltend, als jeder rings ausgebildete Krystall in acht symmetrisch zu einander orientirte Theile zerfällt und daher als mehrfacher Zwilling zu betrachten ist. Beckenkamp weist darauf hin, dafs auch die Aetzfiguren, die beim Aragonit mit Chlorwasserstoffsäure, beim Baryt mit Kaliumcarbonat oder Schwefelsäure erhalten werden, eine achttheilige Symmetrie besitzen, die genau mit den acht Sectoren des pyroelektrischen Feldes übereinstimmen. Endlich zeigt auch das Wachsthum der Krystalle Regelmäfsigkeiten, die sich in die erwähnte Achttheilung des Umfanges genau einfügen. Beckenkamp versucht diese drei Erscheinungsgruppen mit einander in Beziehung zu setzen, indem er sie als Folgen einer selben Grundeigenschaft, nämlich der elektrischen Polarität der Krystallmoleküle, darstellt. Die Thomson'sche Theorie der Pyroelektricität erklärt diese bekanntlich durch die Annahme, dafs den Krystallbausteinen, den Molekülen, eine natürliche Polarität permanent innewohnt. Auch die Ausbildung des Aetzfigurenschemas kann nach Beckenkamp's Ansicht durch die gleiche Hypothese befriedigend gedeutet werden. Der Auflösungsvorgang würde dann Analogien aufweisen mit den Strömungen, die in den Elektrolyten

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1897, II, 1—27. — [2]) Ann. Phys. 61, 5 7—603.

durch die Ionenwanderung hervorgerufen werden. Beim Wachsthum der Krystalle schliefslich wird die Polarität sich durch eine Vermehrung oder eine Verminderung der Molekularanziehung bemerklich machen, die dann die bevorzugte Ausbildung einzelner Flächen zur Folge hat. Die Entstehung der Pole im Moleküle setzt Beckenkamp auf Rechnung der chemischen Verschiedenheit der Atome; die Polarität selbst besteht in der Ausbildung von Kreisströmen. Wenn diese nicht auf dem ganzen Wege gleiche Leitfähigkeit vorfinden, so mufs sich da, wo Aenderungen in derselben auftreten, eine Unstetigkeit in der Aethervertheilung, d. h. eine Potentialdifferenz ausbilden. *R.*

J. A. Le Bel. Die Krystallformen der Chlorplatinate der Diamine[1]). — Bei der complicirten Molekularform dieser Salze ist es nicht möglich, irgend etwas über ihre Krystallform vorauszusagen. Bemerkenswerth ist, dafs die Krystallform sich erheblich ändert, wenn in der Formel $PtCl_6 . 2(NH_2RR')$ die organischen Radicale R und R' andere werden. Werden hingegen das Platin oder das Chlor durch ihre Homologen ersetzt, so bedingt dies nur geringfügige Verschiebungen der krystallinischen Structur. Aus diesem letzteren Grunde wurden nur die Chlorplatinate als Vertreter der ganzen Gruppe zur Untersuchung herangezogen. Die dabei erhaltenen krystallographischen Resulstate sind in einer Tabelle niedergelegt, die allerdings nur ein ganz specielles Interesse bietet. *R.*

A. A. Noyes und C. W. Hapgood. Sind Diphenyljodonium und Thalliumnitrat isomorph?[2]). — Die von V. Meyer[3]) bemerkte grofse Aehnlichkeit zwischen den Salzen des Thalliums und Diphenyljodoniums liefs es nicht unwahrscheinlich sein, dafs beide isomorph sein konnten. Da nur wenig solche Fälle von Isomorphie bekannt sind, bei denen einfache Atome durch complexe organische Radicale ersetzt sind, schien dieser Fall einer näheren Untersuchung werth zu sein. Die Messungen wurden an den beiden Nitraten nach einer von Retgers angegebenen Methode ausgeführt, die als sicheres Kennzeichen des wahren Isomorphismus das Vorhandensein einer continuirlichen Mischungsreihe benutzt. Die Untersuchung der aus Mischungen verschiedener Concentrationen ausfallenden Krystalle geschah durch Bestimmung des specifischen Gewichtes. Das Resultat der Untersuchung war, dafs die beiden Salze aus ihren gemischten Lösungen im reinen Zu-

[1]) Compt. rend. 125, 351—354. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 464—465. — [3]) Ber. 27, 502, 1592.

stande ausfallen und keine Mischkrystalle bilden. Sie sind demnach nicht isomorph. *R.*

A. E. Tutton. Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium [1]). — In analoger Weise wie früher [2]) die Sulfate unterzieht Tutton nunmehr auch die Selenate des Kalium, Rubidium und Cäsium einer vergleichenden Betrachtung. Die Löslichkeiten der drei Salze folgen der Ordnung der Atomgewichte ihrer Metalle, schreiten jedoch schneller als die letzteren fort. Die Selenate sind durchweg leichter löslich als die Sulfate. In morphologischer Hinsicht steht das Selenat des Rubidium zwischen denen des Kalium und Cäsium, nähert sich jedoch mehr dem letzteren. Die Winkel der Krystalle sind von den entsprechenden Winkeln der Sulfate nur wenig verschieden, auch die Spaltungsrichtungen sind dieselben. In ähnlicher Weise ist ein regelmäfsiges Fortschreiten von Kalium- zum Rubidium- und Cäsiumsalz zu bemerken für die Axenverhältnisse und den Habitus der Krystalle; auch hier steht das Rubidiumsalz dem Cäsiumsalz verhältnifsmäfsig näher. Die specifischen Gewichte sowie die Molekularvolumina nehmen zu, wenn das Alkaliatom durch ein schwereres ersetzt wird; das Gleiche gilt auch für den Uebergang von den Sulfaten zu den Selenaten, also für die Ersetzung des Schwefelatoms durch das schwerere Selen. Tutton weist ferner darauf hin, dafs mehrere Thatsachen als Andeutungen dafür aufgefafst werden können, dafs die Erhöhung des Atomgewichts des Alkalimetalls eine Dilatation der Krystallstructur zur Folge hat. Weiterhin wurden besonders eingehend die optischen Eigenschaften der drei Salze untersucht. Das Brechungsvermögen des Rubidiumselenates liegt zwischen denjenigen des Kalium- und des Cäsiumsalzes, steht aber hier demjenigen des Kaliumsalzes näher. Auch beim Uebergange von einem Sulfat zum entsprechenden Selenat ist übrigens eine Zunahme des Brechungsvermögens zu constatiren. Die Doppelbrechung ist beim Kaliumsalze schon sehr schwach, beim Rubidium- und Cäsiumsalze nimmt sie noch weiter ab. Interessant ist hier übrigens, dafs die Variation der beiden Exponenten bei Ersetzung des Alkalis in verschiedenem Mafse erfolgt, so dafs beim Uebergang von Rubidium- zum Cäsiumsalz

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **29**, 63—129; Chem. Soc. J. **71**, 846—920. — [2]) Zeitschrift Kryst. **24**, 1.

der eine Exponent den anderen gewissermafsen überholt und somit der Charakter der Doppelbrechung umgekehrt wird. Von den Salzen der Sulfatreihe sind die entsprechenden Glieder der Selenatreihe durch specifische Verschiedenheiten getrennt, der progressiv verschiedenen Wirkung der Ersetzung des Schwefels durch Selen entsprechend. Sämmtliche Beziehungen der optischen Eigenschaften zwischen den drei Salzpaaren sind einander jedoch genau parallel und zwar sind sie jedesmal Functionen des Atomgewichtes der darin enthaltenen Alkalimetalle. Der Brechungsexponent, das Axenverhältnifs der optischen Indicatrix und die Doppelbrechung vermindern sich bei allen drei Selenaten mit steigender Temperatur. Die Beträge der Abnahme entsprechen in umgekehrter Ordnung den Atomgewichten der drei Alkalimetalle. Die Krystalle des Cäsiumselenates zeigen im convergenten polarisirten Lichte eine eigenartige Verschiebung des Interferenzbildes bei Erhöhung der Temperatur, was Tutton indessen als einfache Folgerung aus den sonstigen optischen Eigenschaften des Salzes zu erklären vermochte. Die molekularoptischen Constanten (Dispersion und Refraction) des Rubidiumsalzes liegen zwischen denjenigen des Kalium- und Cäsiumselenates. Für den in Wasser gelösten Zustand ist die Molekularrefraction eines jeden der drei Salze beinahe identisch mit dem Mittel aus den beobachteten Krystallwerthen. Beim Kaliumsalz ist jedoch eine kleine Zunahme zu verzeichnen, beim Rubidiumsalz eine noch geringere und beim Cäsiumsalz eine Abnahme des Betrages der Molekularrefraction beim Auflösen. Als Hauptergebnifs seiner Arbeit kann Tutton den Satz aufstellen, dafs ebenso wie bei den Sulfaten auch bei den Selenaten sämmtliche Eigenschaften sich progressiv ändern, wenn das Kalium durch Rubidium und weiterhin durch Cäsium ersetzt wird. Die Eigenschaften der Salze sind also Functionen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Alkalimetalle und zwar gewöhnlich Functionen von höherer als erster Ordnung, so dafs die Variation der Eigenschaften nicht der Vermehrung des Atomgewichtes proportional verläuft, sondern in stärkerem oder schwächerem Mafse. *R.*

S. L. Penfield und J. H. Pratt. Einflufs der wechselseitigen Ersetzung von Mangan und Eisen auf die optischen Eigenschaften des Lithiophilits und Triphylins[1]). — Wie Verfasser feststellten, ändert sich im Triphylin mit Abnahme des Eisens sowohl der Werth der Brechungsindices, wie auch der Winkel der optischen

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 130—133.

Axen. Aus der für die untersuchten Fälle aufgezeichneten Curve läfst sich entnehmen, dafs bei einem Gehalt von Eisenoxydul über 35 Proc. das Mineral negativ einaxig (mit *c* als optischer Axe) und bei einem noch gröfseren Gehalt an Eisen es wieder zweiaxig werden würde. Die Ebene der optischen Axen wird, wie sich erwarten läfst, bei reinem Triphylin 010 sein, während sie beim Lithiophilit die Lage 001, und bei den sich dem Triphylin nähernden Zwischengliedern 100 besitzt. *Br.*

Hydrate.

Th. Salzer. Eine Krystallwassertheorie. V [1]. — Die früher schon von dem Verfasser ausgesprochene Theorie wird weiter an den Salzen der Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$, $C_nH_{2n+1}CO_2H$, $C_nH_{2n}OH.CO_2H$, $C_nH_{2n-1}CO_2H$ und an cyklischen Säuren verfolgt. Als Regel VII bezeichnet Verfasser den Satz: Die Calciumsalze der vorstehenden organischen Säuren, soweit sie Methylgruppen enthalten, ändern ihren Wassergehalt nicht, wenn an Stelle von Methyl ein anderes Alkyl tritt. Doch gesteht Verfasser selbst zu, dafs seine Regel noch bedenkliche Ausnahmen zeigt. *Mr.*

Th. Salzer. Ueber o-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwassertheorie [2]. — Nach einer Beobachtung von Giebe [3] soll das o-äthylbenzoësaure Calcium 3 Mol. (13,77 Proc.) Krystallwasser binden, während das o-toluylsaure Calcium nur 2 Mol. Wasser enthält. Weil dies einen Widerspruch gegen eine von Salzer [4] früher aufgestellte Regel in sich schliefsen würde, dafs nämlich die Calciumsalze jener organischen Säuren, welche die Methylgruppe enthalten, ihren Krystallwassergehalt nicht verändern, wenn das Methyl durch ein anderes normales Alkyl ersetzt wird, so bestimmte Salzer den Krystallwassergehalt des von Giebe dargestellten Salzes von Neuem. Er fand zunächst ebenfalls 13 Proc. Wassergehalt, dabei bemerkte er jedoch, dafs die Säure, mit welcher auch Giebe gearbeitet hatte, mehr Calciumcarbonat zur Neutralisation erforderten, als berechnet war. Daraus folgte, dafs sie Säuren von niedrigerem Molekulargewicht (Salzsäure, Benzoësäure?) als Verunreinigungen enthielt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang es Salzer denn auch, das o-äthylbenzoat zu reinigen, und dieses Präparat hatte in der

---

[1] Pharm. Zeitg. 41, 846—847. — [2] Ber. 30, 103—104. — [3] Ber. 29, 2533. — [4] Zeitschr. physik. Chem. 19, 441.

That sehr nahezu den von seiner Regel geforderten Wassergehalt 2 Mol. oder 9,63 Proc. *R.*

Th. Salzer. Die norhemipinsauren Salze und meine Krystallwassertheorie [1]). — Die von Freund und Horst [2]) dargestellten Salze der Norhemipinsäure wiesen ebenfalls zum Theil Krystallwassergehalte auf, die den Salzer'schen Regeln nicht entsprechen. Salzer bestimmte dieselben daher von Neuem. Für das saure Ammoniumsalz und das neutrale Baryumsalz gelang ihm in der That der Nachweis, dafs die Messungen von Freund und Horst ungenau waren und dafs die Salze seinen eigenen Messungen zu Folge sich wohl den Regeln fügen. Das neutrale Calciumsalz ist nicht krystallinisch zu erhalten, kommt also nicht in Frage. Die sauren Salze des Baryum und Calcium bleiben freilich als Ausnahmen bestehen, doch wurde schon früher von Salzer darauf hingewiesen, dafs bei Säuren mit benachbarten Carboxylen Ausnahmen zu erwarten sind, weil alle solche Säuren wasserarme Neutralsalze, dagegen wasserreiche saure Salze mit Erdalkalien bilden. *R.*

Th. Salzer. Einige Salze der Phtalsäuren und meine Krystallwassertheorie [3]). — Salzer bestimmte die Krystallwassergehalte einer Anzahl von Salzen der Phtalsäuren, die nach Angaben von Wislicenus mit seinen Regeln in Widerspruch standen. Bei dem neutralen o-pthalsauren Natrium fand er 2 oder 3 Mol. H_2O, und dies Salz war luftbeständig. Wislicenus hatte dagegen 2 Mol. H_2O und auffällige Veränderlichkeit an der Luft beobachtet. Salzer vermuthet, dafs die Widersprüche möglicherweise durch die vielfach behauptete Existenz einer zweiten o-Phtalsäuremodification erklärt werden. Das saure Calciumsalz erhielt Salzer in einer wasserfreien Modification und in einer zweiten Form mit $5\,H_2O$. Für das isophtalsaure Calcium und ebenso für das terephtalsaure Salz fand er 3 Mol. H_2O. Dies steht mit seiner Theorie im Einklang, die für beide Salze nahe denselben Wassergehalt verlangt. *R.*

H. Lescoeur. Ueber das Hydrat des Kaliumcarbonats und seine Dissociation [4]). — Von Bérard, Poggiale, Berzelius und Rammelsberg ist ein Hydrat des Kaliumcarbonats der Formel $K_2CO_3 . 2\,H_2O$ beschrieben worden. Marignac, Pohl und Andere glaubten jedoch demselben die Formel $K_2CO_3 . {}^3/_2\,H_2O$ zutheilen zu sollen. Bei 100° sollten diese Hydrate unter Wasser-

[1]) Ber. 30, 1101—1104. — [2]) Ber. 27, 332. — [3]) Ber. 30, 1496—1498. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 18—23.

verlust in das weniger Wasser haltende Hydrat $K_2CO_3 . H_2O$ übergehen. Lescoeur versuchte diese Verhältnisse klar zu stellen. Er gewann ein möglichst reines Präparat durch Calcination des Weinsteins. Besondere Sorgfalt mufste bei allen Versuchen auf den Abschlufs von freier Kohlensäure gelegt werden, da sich sonst leicht Bicarbonat bildete. Die Anwesenheit desselben wurde constatirt, indem einmal mit Phenolphtaleïn auf die freie Kohlensäure, dann mit Methylorange auf die Gesammtkohlensäure titrirt wurde. Eine Messung der Dampfspannungen bei den Temperaturen von 20° und von 100° ergab, dafs dem Hydrate bei Temperaturen über 20° eine zwar geringe, aber doch noch mefsbare Dampftension zukommt. Bei 100° beträgt dieselbe etwa 100 mm. Aus der Dampfdruckcurve der verschieden wasserhaltigen Lösungen ergiebt sich, dafs nur ein Hydrat existirt, und dafs diesem die Formel $K_2CO_3 . 2H_2O$ zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen geht es ohne Zwischenstufen in das Anhydrid über. Die zur Entwässerung des Alkohols schon von Raimundus Lullus benutzte wasserentziehende Wirkung des Kaliumcarbonates beruht auf der geringen Dampfspannung seines Hydrates und darauf, dafs sich bei dem Entwässerungsprocefs eine wässrige Lösung von Kaliumcarbonat bildet, in welcher der Alkohol unlöslich ist. Lescoeur führte eine Reihe von Messungen aus, um den Grad der möglichen Entwässerung, d. h. das Verhältnifs zu bestimmen, in welchem das Wasser sich zwischen dem Alkohol und dem Salze vertheilt. Zuerst bildet sich immer das Hydrat des Salzes, dann bleibt dem Alkohol zunächst ein Gehalt von 4,2 bis 6,7 Proc. H_2O und der Ueberschufs von Wasser erst wird zur Bildung einer Salzlösung verwandt. Eine vollständige Entwässerung ist also nur möglich, wenn durch das dem Alkohol entzogene Wasser noch nicht das ganze Salz in Hydrat umgewandelt worden ist. Diese Verhältnisse führen zu der Annahme eines bestimmten Hydrates auch für den Alkohol, das bei gewöhnlicher Temperatur (20°) zum Theil in seine Bestandtheile dissociirt sein mufs. Sein Wasser hätte demnach eine Dampfspannung, die zwischen 7,3 mm (Spannung der gesättigten K_2CO_3-Lösung) und der sehr schwachen Dampfspannung des Hydrates $K_2CO_3 . 2H_2O$ liegt. Nimmt man zwischen diesen Grenzen einen mittleren Werth an, so ergiebt sich ein Hydrat der Form $4C_2H_6O . H_2O$. *R.*

W. Müller-Erzbach. Der Dampfdruck der verschiedenen Verbindungen des Chlorcalciums mit Wasser[1]). — Verfasser

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 545—555.

wendet eine früher beschriebene Methode[1]) der Dampfdruckmessung krystallwasserhaltiger Salze zur Revision der Dampfdrucke der verschiedenen Hydrate des Chlorcalciums an. Die Methode besteht darin, daſs eine Schwefelsäure von derartiger Concentration aufgesucht wird, in deren Gegenwart das Salz längere Zeit weder eine Zu- noch eine Abnahme des Gewichtes zeigt. Der Dampfdruck des Salzes ist dann gleich dem Dampfdruck der betreffenden Schwefelsäure. Den Dampfdruck der letzteren berechnete Verfasser aus dem specifischen Gewichte nach den Bestimmungen von Regnault. Folgende tabellarische Zusammenstellung enthält die Resultate der Messungen:

	Temperatur	Dampfdruck in mm Hg	Relativer Dampfdruck
$CaCl_2 + 4$ bis $6 H_2O$	15,5° C.	2,47	0,192
Abweichende Darstellung . .	16,7	2,83	0,20
Abweichende Darstellung . .	28	7,02	0,25
$CaCl_2 + 2$ bis $4 H_2O$	15	1,47	0,116
$CaCl_2 + 2$ bis $4 H_2O$	33	5,98	0,16
Abweichende Darstellung . .	13,6	1,57	0,135
$CaCl_2 + 1$ bis $2 H_2O$	15	0,64	0,05
$CaCl_2 + 0$ bis $1 H_2O$	nicht meſsbar	nicht meſsbar	nicht meſsbar

Die von Roozeboom angenommenen zwei polymorphen Tetrahydrate konnte Verfasser nicht wiederfinden, dagegen fand er, daſs ein Hydrat von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 2$ bis $4 H_2O$, welches durch Erhitzen von $CaCl_2 + 6 H_2O$ gewonnen war, bei 13,6° eine constante Spannung von 1,57 mm Hg hatte, während die übrigen Darstellungen z. B. durch Stehenlassen des Anhydrids an feuchter Luft bei 15° nur 1,47 mm Hg ergaben. Auf ein „Beharren im vorangegangenen Zustande“, welches Verfasser zu beobachten häufig Gelegenheit hatte, resp. auf eine sehr langsame Einstellung, die besonders leicht bei den wasserärmeren Hydraten eintritt, kann der Unterschied nicht zurückgeführt werden. Im Anschluſs an obige Versuche beschreibt Verfasser das eigenthümliche Zusammenbacken von Chlorcalcium mit 4 bis 5 H_2O bei gelindem Druck. Andere Salze zeigen dies Zusammenbacken nicht, oder in erheblich geringerem Grade. Ferner theilt Verfasser mit, daſs die von Regnault bestimmten Dampfdrucke von verschieden concentrirten Schwefelsäuren durch Versuche des Verfassers nach seiner älteren Methode (Geschwindigkeit des Verdampfens) bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 135.

geringeren Concentrationen der Schwefelsäure gut bestätigt werden konnten, dafs dagegen bei höher concentrirten Säuren die Zahlen des Verfassers — wahrscheinlich wegen langsamem Concentrationsausgleich — hinter denen von Regnault zurückblieben.
Lt.

H. Wilson Hake. Preliminary note on the absorption of moisture by deliquescent salts [1]). — Der Verfasser hat Versuche über die Aufnahme von Wasser aus der Luft durch einige Salze angestellt. Die erhaltenen Zahlen führen ihn zum Schlufs, dafs sich durch Anziehung von atmosphärischer Feuchtigkeit wohldefinirte Hydrate bilden (z. B. $Fe_2Cl_6 . 36 H_2O$, $LiCl 8 H_2O$ u. s. w.).
Br.

H. Wilson Hake. Further experiments on the absorption of moisture by deliquescent substances [2]). — Da bei früheren Versuchen [3]) der Feuchtigkeitsgehalt der Luft vernachlässigt worden war, wurde bei der vorliegenden Arbeit derselbe bestimmt oder es wurde die Luft bei bekannter Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Untersucht wurden die Chloride von Lithium, Magnesium, Cadmium, Calcium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Platin, die Nitrate von Natrium, Mangan und Magnesium, ferner Schwefelsäure und ameisensaures Natrium. Die Wasseraufnahme geht bis zu einem Maximum und entspricht einer bestimmten Hydratstufe bei jeder Temperatur. Ist das Maximum überschritten, dann sinkt das Gewicht wieder. In vier Fällen krystallisiren Salze aus. *v. Lb.*

F. P. Dunnington and F. W. Smither. Drying and deliquescence of certain salts [4]). — Verfasser stellten Versuche an über die Abgabe von Wasser beim Trocknen von hygroskopischen Salzen, und über Wasseraufnahme bei getrockneten Salzen in einer feuchten Atmosphäre. Zur Anwendung kamen: Chlorlithium, Chlorcalcium, Calciumnitrat, Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat. Zur Bestimmung der Wasserabgabe wurden die Salze, mit Glaspulver gemengt, eine Reihe von Tagen hindurch in den Tagesstunden auf 97 bis 98° erhitzt, und über Nacht in Chlorcalciumexsiccatoren stehen gelassen. Es zeigte sich, dafs Chlorlithium schon nach kurzer Zeit vollständig entwässert wird, Chlorcalcium hält noch nach dreifsig Tagen 1 Mol. Wasser zurück, Calciumnitrat enthält nach vier Tagen 1 Mol. Wasser, welches dann langsam, aber stetig, abgegeben wird, Magnesium-

---

[1]) Chem. News 73, 104. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 182, S. 147. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1896, S. 33. — [4]) Amer. Chem. J. 19, 227—232.

chlorid und -nitrat liefsen sich so lange entwässern, bis 1 Mol. Wasser zurückblieb; beim weiteren Entwässern ging auch ein Theil der Säuren weg. Als dann die getrockneten Salze dem Einflusse einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wurden, zeigte sich, dafs sie auch nach längerer Zeit immer noch eine Absorptionsfähigkeit für Wasser zeigen; nur beim Chlorcalcium scheint die Grenze der Absorptionsfähigkeit bei circa 40 Mol. Wasser pro Molekül des Salzes zu liegen. *Br.*

J. Waddell. Ueber concentrirte Lösungen von Lithiumsalzen und anderen Salzen [1]). — Waddell hat die Wassermengen bestimmt, welche durch molekulare Portionen der einzelnen Salze absorbirt werden, wenn diese in dasselbe Gefäfs mit einer Quantität Wasser eingeschlossen werden. Es fehlen indessen die nöthigen Angaben über die Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden. Auch ist nirgends gesagt, ob die Temperatur während der Versuchsdauer constant gehalten wurde. Die Wassermengen wurden durch Wägung der Salzmenge vor und nach dem Versuche bestimmt. Da nicht gezeigt ist, dafs dann bereits Gewichtsconstanz eingetreten war, so haben die von Waddell gegebenen Zahlen nur beschränkten wissenschaftlichen Werth. *R.*

P. Villard. Experimentalstudie über Hydrate von Gasen [2]). — Nach einer ausführlichen Literaturübersicht beschreibt Verfasser eine Reihe von Apparaten, die er zur Compression der Gase, zur Reinigung der verflüssigten Gase, sowie zur Messung des Gasdruckes verwendete. *Hydrat vom Stickoxydul.* Dasselbe wurde zuerst vom Verfasser 1888 erhalten. Zu seiner Darstellung wurde das nochmals gereinigte käufliche Stickoxydul verwendet. Um das Hydrat darzustellen, genügt es nicht, das verflüssigte Gas mit Wasser zu schütteln. Dessen Bildung erfolgt jedoch durch Einwerfen eines Krystalles des Hydrates oder durch Anregung von seiten eines festen Körpers, z. B. Platin; auch Quecksilber, welches etwas Quecksilberoxyd enthält, veranlafst die Entstehung des Hydrates, während Eis mit Stickoxydul sich nicht vereinigt zu dem Hydrate. Die Dichte des Hydrates beträgt 1,15 bei 0°. Die Krystallform gehört dem regulären System an und stellt meist Nadeln dar. Die Dissociationsversuche ergaben folgende Resultate: Bei —9,1° betrug die Spannung 3,6 Atm., bei —6,4 4,8 Atm., bei —4,7° 5,8 Atm., bei —2,9° 7 Atm., bei —1,3° 8,4 Atm., bei 0° 9,7 Atm., bei +2,4° 12,4 Atm., bei +7,1° 21,5 Atm., bei +8,0° 24,0 Atm., bei +9,5° 29,5 Atm., bei +10,7° 34,7 Atm.,

[1]) Chem. News 76, 177—178. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 11, 289—394.

bei + 12° war die Dissociationsspannung gleich dem Elasticitätsmaximum des Stickoxyduls. In Mischungen von Luft und Stickoxydul kann das Hydrat bei derselben Temperatur unter geringerem Drucke aufbewahrt werden als in reinem Stickoxydul. In Wasser besitzt das Hydrat dieselbe Dissociationsspannung wie bei Anwesenheit des Gases. Aus dem Hydrat, welches unterhalb 0° bei gewöhnlichem Druck beständig ist, kann man durch Steigerung der Temperatur reines Stickoxydulgas entwickeln. Die Zusammensetzung des Hydrates entspricht der Formel $N_2O + 6 H_2O$. Verfasser hat ferner die Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser ermittelt. Der Lösungscoëfficient ist bei 0° unter einem Drucke von 21,7 Atm. gleich 1,05, bei gewöhnlichem Drucke gleich 1,3. *Hydrat der Kohlensäure.* Dasselbe bildet sich unter ganz denselben Bedingungen wie das Hydrat des Stickoxyduls. Es besitzt gleiche Eigenschaften, gleiche Krystallform, dieselbe Constitution, dieselbe Bildungswärme (14,9 Cal.) wie das Hydrat von Stickoxydul. Die Formel des Hydrates ergab sich aus den Analysen zu ($CO_2 + 6 H_2O$). Die Bestimmung der Dissociationsspannung ergab bei — 6° 6,5 Atm., bei 0° 12,2 Atm. und bei + 10,0° 44,3 Atm. *Hydrat des Acetylens* ($C_2H_2 + 6 H_2O$). Das Hydrat bildet sich unter denselben Bedingungen wie die Hydrate des Stickoxyduls und der Kohlensäure. Die Tension ergab bei 0° 5,75 Atm., bei 15° 33 Atm. Die Bildungswärme beträgt 15,4 Cal. Es ist weniger beständig wie die oben erwähnten Hydrate. *Hydrat des Aethylens.* Es entsteht analog den obigen Hydraten; bei 0° ist in Tension 5,5 Atm., bei 17° 44,8 Atm. Die Analysen ergaben Werthe, die zwischen denjenigen der Formeln $C_2H_4 + 6{,}5 H_2O$ und $C_2H_4 + 7{,}7 H_2O$ schwanken. Bildungswärme ergiebt sich zu 15,4 Cal. Nach den gleichen Eigenschaften, die dieses Hydrat mit den anderen Hydraten besitzt, glaubt Verfasser, dafs dem Hydrate die Formel $C_2H_4 + 6 H_2O$ zukommen dürfte. *Hydrat der schwefligen Säure* ($SO_2 + 6 H_2O$). Schwefligsäureanhydrid wurde aus Quecksilber und Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation gereinigt. Die Bildung des Hydrates erfolgt nach der bekannten Methode. Die Krystallform gleicht denen der übrigen Hydrate. *Hydrat des Chlormethyls.* Methode der Darstellung und Analyse analog den obigen Hydraten. Die Zusammensetzung führte zu der Formel $CH_3Cl + 6 H_2O$. Da auch bei den Hydraten des Chlors und des Schwefelwasserstoffs Eigenschaften und Krystallform den obigen Hydraten entsprechen, so glaubt Verfasser, dafs auch wohl in diesen Hydraten Verbindungen von 1 Mol. mit 6 Mol. Wasser vorliegen, während andererseits die Hydrate der Salzsäure

andere, den obigen nicht analog zusammengesetzte Verbindungen darstellen. Verfasser zieht ferner aus seinen Beobachtungen den Schlufs: „Die dissociirbaren Verbindungen, nur in festem Zustande existirend, die aus Wasser und verschiedenen Gasen sich bilden, sind unter sich isomorph, krystallisiren im regulären System und wird ihre Zusammensetzung allgemein ausgedrückt durch die Formel ($M\,6\,H_2O$), worin M 1 Mol. Gas bedeutet. *Hydrate von Flüssigkeiten.* Verfasser zeigt, dafs das Hydrat von Chloräthyl sich bei 0° analog dem Chlormethyl bildet und dafs es sich unter Druck in einem inerten Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft erhalten läfst. Bei 15,5° ist es beständig in Wasserstoff bei 40 Atm., in Stickstoff bei 55 Atm., in Sauerstoff bei 38 Atm. Druck. Das Hydrat krystallisirt in demselben System wie die oben angeführten Hydrate. Die Krystalle des Chloräthyls bewirken durch ihren Contact die Krystallisation des Hydrates der schwefligen Säure. Das *Hydrat des Jodmethyls* hält sich entgegen den Beobachtungen von Forcrand (Compt. rend. **90**, 1491) in comprimirter Luft bei + 18° (bei 100 Atm.). Es bewirkt durch seinen Contact die Krystallisation der Hydrate von Chloräthyl, schwefliger Säure und Stickoxydul. Das *Hydrat vom Methylenchlorid* ist bei + 2° unter gewöhnlichem Druck beständig. In Stickstoff ist es bei 15,5° bei 100 Atm., in Sauerstoff bei 70 Atm. beständig. Das *Hydrat des Chloroforms*, das schon von Chancel und Parmentier näher studirt ist, läfst sich unter Druck bei gewöhnlicher Temperatur leicht erzeugen und aufbewahren. Das *Hydrat vom Aethylidenchlorid* entsteht leicht bei 0° unter gewöhnlichem Druck. Das *Hydrat vom Monochloräthylen* ist wie die vorhergehenden unter Druck bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Das *Hydrat vom Schwefelkohlenstoff* bildet sich leicht zwischen 0° und + 1° bei 50 Atm. Druck. In Stickstoffatmosphäre zerfallen die Krystalle bei 0° unter 50 Atm., bilden sich rasch wieder bei 60 Atm., bei + 1° zerfallen sie wieder unter 60 Atm. Druck. Das *Hydrat vom Aethylenchlorid* läfst sich bei + 18° unter einem Drucke von 100 Atm. aufbewahren; das *Hydrat vom Jodäthyl* ist in Stickstoff bei + 8° und 100 Atm. beständig; das *Hydrat vom Bromäthyl* läfst sich in Stickstoff oder Wasserstoff leicht unter dem Drucke einiger Atmosphären gewinnen, das *Hydrat vom Tetrachlorkohlenstoff* wird bei 14° und unter 45 Atm. in Stickstoff zersetzt, bildet sich wieder bei 60 Atm. Alle die angeführten Hydrate von Flüssigkeiten zeigen dieselbe Krystallform wie diejenigen der Gase. *Tr.*

Anwendungen der Phasenregel.

F. Wald. Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen[1]. — Verfasser nimmt an, dafs ein principieller Unterschied zwischen Verbindungs- resp. Zersetzungsreactionen ($A + B = C$) einerseits und Umsetzungsreactionen ($A + B = C + D$) andererseits bezüglich der Anwendung des Gibbs'schen Phasengesetzes besteht. Bei ersteren setzt er mit Gibbs die „Anzahl der unabhängigen Bestandtheile" (a) gleich der Anzahl der am Gleichgewicht betheiligten einheitlichen Stoffe (b), vermindert um die Anzahl der unabhängigen Reactionsgleichungen (c). [Im Falle $A + B = C$ ist also $a = b - c = 3 - 1 = 2$.] Bei Umsetzungsgleichungen nimmt er die Anzahl der unabhängigen Bestandtheile des Gleichgewichtssystems gleich der Anzahl der reagirenden Stoffe (die Anzahl der Reactionsgleichungen wird nicht subtrahirt), so dafs das Gleichgewicht $A + B = C + D$ nach Verfasser aus vier (nach Gibbs aus drei) unabhängigen Bestandtheilen aufgebaut ist. Dementsprechend hält Verfasser Gleichgewichtssysteme für möglich, in denen die Zahl der Phasen gleich oder kleiner als die Zahl der unabhängigen Bestandtheile ist, jede Phase aber trotzdem ein chemisches Individuum ist. Da ein solches System zwei Freiheiten hat (Druck, Temperatur), andererseits aber nach der Voraussetzung die Zusammensetzung der Phasen unveränderlich ist, so würde z. B. Druck keine Umsetzung verursachen, d. h. die Umsetzung müfste ohne Volumänderung vor sich gehen. Daraus ergiebt sich, dafs das Volum der verschwindenden Stoffe gleich sein mufs dem Volum der äquivalenten Menge der entstehenden, und hieraus folgt unter Anderem als Specialfall das Gay-Lussac'sche Gesetz der rationalen Volumverhältnisse bei Gasreactionen. Verfasser glaubt mithin in letzterem eine nothwendige Folge des Gibbs'schen Phasengesetzes sehen zu dürfen. *Lt.*

J. E. Trevor. Osmotic pressure and variance[2]. — Das Gibbs'sche Phasengesetz bringt die Anzahl der Veränderungsmöglichkeiten (Freiheitsgrade F) mit der Anzahl der unabhängigen Bestandtheile (N) und der Anzahl der Phasen (R) in Beziehung: $F = N + 2 - R$. Verfasser verallgemeinert diese Beziehung für den Fall, dafs semipermeable Wände im System vorhanden sind. Er kommt zum Resultat, dafs das verallgemeinerte Gibbs'sche

[1] Zeitschr. physik. Chem. 24, 315—324. — [2] J. physic. Chem. 1, 349—365.

Phasengesetz unter diesen Umständen lautet: $F = N + 2 - R + X + Y$. X bedeutet hierin die Anzahl der semipermeablen Wände; Y die Anzahl der „Trennungsflächen", d. h. solcher halbdurchlässiger Wände, wo zu beiden Seiten der Wand ein und derselbe Stoff vorhanden ist, welcher die Wand nicht passiren kann. Die verallgemeinerte Formel wird an einer Reihe von Specialfällen discutirt. *Lt.*

Wilder D. Bancroft. A triangular diagram[1]. — Roozeboom[2] hat gezeigt, dafs man die Zusammensetzung eines beliebigen Gemenges durch die Lage eines Punktes innerhalb eines gleichseitigen Dreiecks graphisch darstellen kann, wenn man die Entfernungen des Punktes von den drei Seiten proportional den procentischen Antheilen der drei Bestandtheile im Gemenge setzt. Verfasser discutirt die Vorzüge dieser „Dreieckscoordinaten" und weist auf einige von Roozeboom nicht betonte geometrische Eigenthümlichkeiten hin. Er zeigt ferner, dafs man durch eine kleine Erweiterung des Dreieckdiagramms auch das Verhalten der drei binären Gemenge bei verschiedenen Temperaturen graphisch darstellen kann. *Lt.*

Wilder D. Bancroft. Two liquid phases[3]. (Erste Mittheilung.) — Es werden auf Grund der Phasenregel die Gleichgewichte discutirt, welche eintreten können, wenn zu einem Gemenge aus zwei nicht mischbaren Stoffen ein dritter zugesetzt wird. Je nachdem dieser dritte Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist und je nachdem er nur in der einen, oder in der anderen, oder in beiden Schichten löslich ist, treten verschiedene Verhältnisse ein. Es wird in jedem einzelnen Falle die Anzahl und Art der möglichen fünffachen Punkte (zwei feste, zwei flüssige Phasen, Dampf) discutirt und auf die bequeme Realisirbarkeit einiger der besprochenen Gleichgewichte hingewiesen. So z. B. erhält man durch Zusatz von Kaliumnitrat im Ueberschufs zu einem (zweischichtigen) Gemenge von Phenol und Wasser bei ca. $+ 2^0$ ein fünfphasiges System: festes Salz, festes Phenol, wasserhaltiges flüssiges Phenol, phenolhaltiges Wasser, Dampf; durch Zusatz von Naphtalin zu demselben Gemenge bei ca. 0^0 das System: Eis, Phenol (fest), Phenol flüssig, Wasser, Dampf, oder bei überschüssigem Naphtalin das System: Eis, Naphtalin (fest), wässerige und Phenol-Schicht, Dampf. In ähnlicher Weise läfst sich das Verhalten von Phenol-Wassergemengen bei Zusatz von Pyrogallol, Chloroform, Alkohol

[1]) J. physic. Chem. 1, 403—410. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 143. — [3]) J. physic. Chem. 1, 414—425.

resp. Aceton, Chlorwasserstoff, sowie anderer ähnlicher ternärer Gemenge mit grofser Wahrscheinlichkeit voraussagen. Verfasser schlägt bei dieser Gelegenheit vor, die titrimetrische Herstellung von Salzsäure durch Bestimmung des Gefrierpunktes von Phenol, welches mit der betreffenden Salzsäure im Gleichgewicht ist, vorzunehmen: eine Aenderung des Gefrierpunktes um 0,01° C. würde einer Aenderung von ca. 0,03 g HCl pro Liter entsprechen. *Lt.*

Wilder D. Bancroft. Two liquid phases[1]. (Zweite Mittheilung.) — In etwas anderer Weise, wie Schreinemakers[2], untersucht Verfasser theoretisch die möglichen Gleichgewichte dreier Stoffe, wenn zwei flüssige Phasen auftreten können. Während in der ersten Mittheilung[3] nur die Lage der fünffachen Punkte (zwei feste Phasen) näher discutirt wurde, dehnt Verfasser in dieser zweiten Mittheilung seine Betrachtungen auch auf die vierphasigen Gleichgewichte aus und erläutert die möglichen Fälle durch schematische Curven in Dreieckcoordinaten. Verfasser macht nachdrücklich auf die Gefahr der Verallgemeinerung des van't Hoff-Nernst'schen Princips der Löslichkeitsverminderung durch Zusatz eines gleichnamigen Ions aufmerksam: Neben der Verschiebung des Gleichgewichtes durch den Zusatz ist stets auch eine Aenderung der Löslichkeit selbst vorhanden, auch wenn keine neuen chemischen Verbindungen auftreten. Er zeigt, dafs es möglich und sogar sehr wahrscheinlich ist, dafs unter Umständen die Löslichkeit trotz Zusatz eines gleichionigen Salzes erhöht wird, und dafs umgekehrt die Löslichkeit auch durch ein Salz mit keinem gemeinsamen Ion erniedrigt werden kann. *Lt.*

Wilder D. Bancroft. Solids and Vapors[4]. (Dritte Mittheilung.) — Verfasser discutirt die Verwitterungserscheinungen krystallwasserhaltiger Krystalle vom Standpunkte des Gibbs'schen Phasengesetzes. Er zeigt an einer Reihe von Specialfällen, dafs folgende allgemeinere Beziehungen aufgestellt werden können: 1. Wenn eine feste Phase, welche zwei Bestandtheile enthält, verwittert, so entsteht diejenige feste Phase, welche bei dem nächst höheren vierfachen Punkt bestehen kann. 2. Wenn ein Gemenge von zwei festen Phasen (aus drei Bestandtheilen) verwittert, so entsteht diejenige feste Phase, welche bei dem nächst höheren fünffachen Punkt beständig ist. 3. Aus der Untersuchung der Verwitterungsproducte können Schlüsse auf die Phasen gezogen werden, welche bei fünffachen Punkten coëxistiren können. *Lt.*

---

[1] J. physic. Chem. 1, 647—668. — [2] Vgl. diesen JB., S. 155. — [3] Siehe voriges Referat. — [4] J. physic. Chem. 1, 344—348.

Wilder D. Bancroft. On quintuple points[1]. — In einem System aus drei Componenten (zwei Salze und Wasser) können fünffache Punkte auftreten, wenn drei feste Salze mit der gesättigten Lösung und Dampf im Gleichgewichte sind. Mit Hülfe des Le Chatelier-van 't Hoff'schen Satzes über die Wirkung von Wärmezufuhr auf derartige Systeme kommt Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Wenn das eine feste Salz sich in die beiden anderen unter Aufnahme resp. Abgabe von Wasser verwandeln kann, so ist die dem fünffachen Punkt entsprechende Temperatur (Umwandlungspunkt) eine Minimum- resp. Maximumtemperatur für die Existenzmöglichkeit dieses festen Salzes. So z. B. geht das anhydrische Cuprikaliumchlorid unterhalb 56° unter Wasseraufnahme in Cuprikaliumchloridhydrat und Cuprichloridhydrat über. 56° ist also die niedrigste Temperatur, bei der Cuprikaliumchloridanhydrid bestehen kann. Oberhalb 92° zerfällt das Cuprikaliumchloridhydrat unter Wasserabspaltung in Cuprikaliumchloridanhydrid und Chlorkalium. 92° ist also die höchste Temperatur, bei der Cuprikaliumchloridhydrat bestehen kann. 2. Wenn das eine feste Salz in eins der anderen durch Austritt oder Aufnahme von Wasser verwandelt werden kann, so ist der Uebergangspunkt eine Maximal- oder Minimaltemperatur für eins dieser Salze, aber weder Maximum- noch Minimumtemperatur für das dritte feste Salz. Beispiele für diesen Satz bieten die Gleichgewichte von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat: bei 47,2° ist Kaliummagnesiumsulfat (+ 6 aq) im Gleichgewicht mit Magnesiumsulfat (+ 7 aq) und Magnesiumsulfat (+ 6 aq). Diese Temperatur ist gleichzeitig Minimumtemperatur für das Magnesiumhexahydrat. Bei 92° wiederum besteht Gleichgewicht zwischen Kaliummagnesiumsulfat (+ 4 aq), Kaliummagnesiumsulfat (+ 6 aq) und Kaliumsulfat. Dies ist auch die höchste Temperatur, bei der das Doppelsalz mit 6 Wasser bestehen kann. 3. Wenn keins der festen Salze sich in eins der anderen durch Aus- oder Eintritt von Wasser verwandeln kann, so kann nichts vorausgesagt werden. 4. Wenn das eine feste Salz ohne Wasseraufnahme oder -abgabe aus den beiden anderen entstehen kann, so ist kein Gleichgewicht mit drei festen Salzen möglich. Zum Schlufs bespricht Verfasser Versuche von Schreinemakers über das Gleichgewicht zwischen Bleijodid, Kaliumjodid und Wasser und kommt auf Grund seiner Ueberlegungen zu dem Resultat, dafs im unbekannten Doppelsalz, welches bei 170 und 190° auftritt, das Verhältnifs von Kalium zu Blei gröfser als 1 sein mufs. *Lt.*

---

[1]) J. physic. Chem. 1, 337—343.

B. Kuriloff. Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsproducte[1]). Die Phasenregel ist bis jetzt erst einmal zu diesem Zwecke angewendet worden und zwar von Linebarger[2]) im Falle der Auflösung des Triphenylmethans in Benzol. Kuriloff weist nach, dafs Linebarger dabei zu einem irrthümlichen Resultat gelangt ist und führt seinerseits eine vollständige Discussion der Löslichkeitsverhältnise von Triphenylmethan in Benzol durch. *R.*

W. Meyerhoffer. Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf complexe anorganische Verbindungen[3]). — Von Friedheim[4]) sind einige anorganische Doppelsalze dargestellt worden, z. B. das Kaliumdichromarsenat, $(K_2Cr_2O_7)_2As_2O_5, H_2O$, welche die Eigenthümlichkeit zeigen, dafs beim Einengen ihrer Lösungen zunächst nicht die complexe Verbindung, sondern eine Componente allein, hier das $K_2Cr_2O_7$, auskrystallisirt. Erst nach einiger Zeit, d. h. nachdem die Lösung einen Ueberschufs an Arsensäure gewonnen hat, fällt das complexe Salz aus und zwar mit veränderlichem Wassergehalte. Friedheim hatte auf Grund dieser Verhältnisse angenommen, dafs das Dichromarsenat keine eigentliche Doppelverbindung sein könne. Meyerhoffer weist hingegen nach, dafs das Verhalten des Doppelsalzes durchaus dem einer im „Umwandlungsintervall" befindlichen Molekülverbindung entspricht. Solche Verbindungen können nur aus Lösungen erhalten werden, wenn die zweite Componente (Arsensäure) im Ueberschufs zugegen ist. Wenn dies nicht von vornherein der Fall ist, so mufs so lange Kaliumdichromat ausfallen, bis der erforderliche Arsensäureüberschufs erreicht ist. Dann scheidet sich auch die complexe Verbindung aus und die Lösung wird eine gesättigte, indem die drei Stoffe $K_2Cr_2O_7$, As_2O_5 und H_2O in vier Phasen auftreten (Dichromat, Doppelverbindung, Lösung, Dampf). Da nun aber eine gesättigte Lösung beim Einengen ihre Zusammensetzung nicht ändern darf, so wird im zweiten Stadium das feste Kaliumdichromarsenat sich vermehren, das $K_2Cr_2O_7$ aber sich vermindern und schliefslich ganz aufgezehrt werden. Im dritten Stadium erscheint durch die wasserentziehende Wirkung des As_2O_5 neben dem Salz $(K_2Cr_2O_7)_2As_2O_5 . H_2O$ auch dessen Anhydrid, wodurch die Lösung wieder zu einer gesättigten wird. Engt man weiter ein, so wird nicht der Lösung Wasser entzogen, sondern nur dem Hydrat, welches dabei in anhydrisches Salz

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 547—551. — [2]) Amer. Chem. J. 15. 45. — [3]) Ber. 30, 1804—1809. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 273.

übergeht, während die Menge der Lösung unverändert bleibt. Ist das Hydrat völlig verschwunden, so scheidet sich eine Zeit lang nur noch Anhydrid ab, während der Gehalt der Lösung an Arsensäure wieder ansteigt. Im letzten Stadium würde schliefslich das anhydrische Doppelsalz neben Arsensäure abgeschieden werden. Diese Verhältnisse erklären die Beobachtungen von Friedheim vollständig, vor allem auch die wechselnden Wassergehalte des krystallinisch erhaltenen Doppelsalzes. Meyerhoffer schlägt bei Gelegenheit dieser Betrachtungen die Einführung eines neuen Symbols vor. Es soll die Zusammensetzung einer Lösung bei gleichzeitiger Angabe der Bodenkörper in folgender Weise bezeichnet werden:

$$0^{0}.S_{NaCl} = 100\,H_2O,\ 10{,}98\,NaCl$$
$$= NaCl,\ 9{,}103\,H_2O.$$

Die Temperatur würde als linker Index neben das Zeichen S (Solution) zu stehen kommen. *R.*

W. Meyerhoffer. Notiz über uneinengbare Lösungen [1]. — Meyerhoffer bezeichnet hiermit eine Classe von Lösungen in Berührung mit Bodenkörpern, welche das charakteristische Merkmal besitzen, dafs bei isothermer Wasserentziehung nicht die Lösung, sondern der Bodenkörper Wasser abgiebt, also nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Quantität der Lösung beim Eindampfen unverändert bleibt. Solche Lösungen treten auf, wenn die Tension eines Bodenkörpers der Tension der Lösung gleich ist. Hierher gehören z. B. alle Systeme wässeriger Lösungen mit Eis am Boden und alle Systeme, die am Boden zwei Hydrate oder ein Hydrat und das entsprechende Anhydrid enthalten. Complicirtere Lösungen dieser letzteren Art findet man bei Doppelsalzen. Ebenso läfst sich voraussehen, dafs auch zwei reciproke Salzpaare als Bodenkörper auftreten können, wenn die Lösung noch einen fünften fremden Stoff enthält. Meyerhoffer stellt die wesentlichsten für solche Systeme gültigen Sätze folgendermafsen zusammen: I. Die gesättigten, uneingeengten Lösungen sind Punkte einer Curve, welche zwei Umwandlungspunkte (Multipelpunkte) verschiedenen Grades mit einander verbindet. Beispielsweise erstreckt sich die Gefrierpunktscurve von dem Tripelpunkte des Wassers znm Quadrupelpunkte des Kryohydrates. II. Die Curven uneinengbarer Lösungen haben stets ein Temperaturmaximum im niederen Multipelpunkt. III. Die Sättigung ist keine

[1]) Ber. **30**, 1810—1812.

nothwendige Eigenschaft der uneinengbaren Lösungen. Beispielsweise ist eine Lösung mehrerer Salze mit Eis am Boden nicht gesättigt und doch uneinengbar. Dafs der Bodenkörper einen höheren Dampfdruck besitzt als die Lösung, kann unter Umständen auch der Fall sein, doch gehören diese Lösungen nicht mehr zu der beschriebenen Classe. *R.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers [1]. [I. Mittheilung.] — Die Verfasser weisen zunächst darauf hin, dafs die Ergebnisse von Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser und Salzen, über die Bildung von Hydraten und Doppelsalzen verwendet werden können, um das Problem der Bildung der natürlichen Salzlager zu lösen und entwickeln den Plan einer diesbezüglichen von ihnen geplanten Untersuchung. Es sollen dabei hauptsächlich die Verhältnisse des Stafsfurter Salzlagers berücksichtigt werden. Die bis dahin vorliegenden Einzeluntersuchungen über die Bildungsverhältnisse einiger Stafsfurter Salze (Astrakanit, Schönit, Kaliastrakanit, Carnallit) sollen derart erweitert und abgerundet werden, dafs eine Grundlage für die Bildung sämmtlicher Stafsfurter Mineralvorkommnisse gewonnen werden kann. Zu diesem Zwecke sollen zunächst die Verhältnisse in den wässerigen Lösungen von Chloriden und Sulfaten des Kaliums und Magnesiums untersucht werden; dann soll das Mitvorhandensein von Steinsalz, und schliefslich von Calcium berücksichtigt werden; zum Schlufs sollen die seltener vorkommenden Körper Boracit, Eisen- und Bromverbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. Zunächst aber müssen noch einige Lücken bezüglich der Kenntnifs einiger einfacher Hydrate und Doppelsalze ausgefüllt werden. Im Folgenden werden dann die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse der *Hydrate des Chlormagnesiums* oberhalb 0° untersucht. Chlormagnesium bildet oberhalb 0° drei stabile Hydrate: mit 6, mit 4 und mit 2 Mol. Wasser. Die Umwandlung des Hexahydrats in das Tetrahydrat erfolgt bei 116,67°, die des Tetrahydrats in das Dihydrat bei 181 bis 182°; in beiden Fällen schmilzt das höhere Hydrat und es scheidet sich aus der Schmelze das niedere aus. Durch Analyse der Schmelzen liefs sich feststellen, dafs die Umwandlungsverhältnisse in den beiden Fällen durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

[1]) Math. naturw. Mitth. Berlin 1897, S. 47—53.

1. $MgCl_2 . 6H_2O \rightleftarrows 0,083\ MgCl_2 . 4H_2O$ (fest)
$+\ 0,917\ (MgCl_2 . 6,18\ H_2O)$ (Lösung)
2. $MgCl_2 . 4H_2O \rightleftarrows 0,1\ MgCl_2 . 2H_2O$ (fest)
$+\ 0,9\ (MgCl_2 . 4,2\ H_2O)$ (Lösung).

Um den Verlauf der Löslichkeitscurven der drei Hydrate festzulegen, wurden dann noch einige Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt: für $MgCl_2 . 6H_2O$ bei 67,5, 68,5, 68,7, 79,5 und 79,95° (für eine Reihe von Temperaturen lagen schon Löslichkeitsbestimmungen des Hexahydrats von Engel[1]) und Löwenherz[2]) vor), für $MgCl_2 . 6H_2O$ bei 152,6° und für $MgCl_2 . 2H_2O$ bei 186°.
Br.

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers[3]). [II. Mittheilung. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten unterhalb 0°.] — In den früher[4]) beschriebenen Hydraten des Chlormagnesiums treten noch zwei unter 0° beständige hinzu: $MgCl_2 . 8H_2O$ und $MgCl_2 . 12H_2O$. Ersteres bildet sich aus der mit dem festen Salz in Berührung befindlichen gesättigten Lösung von $MgCl_2 . 6H_2O$ durch Abkühlung auf —15° bis —20° und gleichzeitiges starkes Rühren. Das Dodekahydrat entsteht aus Lösungen, welche mehr als 12 und weniger als 20 Mol. H_2O auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthalten, durch Abkühlung auf —30 bis —35° und gleichzeitiges Reiben der Gefäfswände mit einem spitzen Glasstabe. Verfasser stellten fest, dafs es bei —16,7° in gesättigter Lösung in das Oktohydrat übergeht; der Umwandlungspunkt des Oktohydrats in das Hexahydrat liegt bei —3,4°; schliefslich wurde die kryohydratische Temperatur des Magnesiumchlorids zu —33,6° bestimmt. Durch Löslichkeitsbestimmungen wurde dann der Verlauf folgender Curven festgelegt: der Eiscurve — vom Erstarrungspunkt des reinen Wassers (0°) bis zum kryohydratischen Punkt; der Löslichkeitscurve des $MgCl_2 . 12H_2O$ — vom kryohydratischen Punkt bis zum Umwandlungspunkt bei —16,7°, und schliefslich der Löslichkeitscurve des $MgCl_2 . 8H_2O$ von —16,7° bis zur Temperatur —3,9°, wo das Oktohydrat in das Hexahydrat übergeht. Die Curve für $MgCl_2 . 12H_2O$ besitzt bei —16,3° einen Wendepunkt, indem bei dieser Temperatur $MgCl_2 . 12H_2O$ zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, durch Zusatz sowohl von Wasser wie von $MgCl_2$ wird dieser

[1]) Bull. soc. chim. [2] 47, 318. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 479. — [3]) Math. naturw. Mitth. Berlin 1897, S. 77—81. — [4]) Siehe vorst. Ref.

Schmelzpunkt erniedrigt, so dafs zwei Aeste der Curve entstehen. Die erhaltenen Resultate werden graphisch erläutert. *Br.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse oceanischer Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse des Carnallits [1]. — Nachdem durch vorhergehende Untersuchungen (Math. naturw. Mitth. Berlin 1897, S. 47, 77) die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser und den verschiedenen Hydraten des Magnesiumchlorids klargelegt waren, stellen die Verfasser zunächst die über Chlorkalium vorliegenden Daten zusammen, um einen vollständigen Einblick in das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen der an Chlorkalium gesättigten Lösungen zu erhalten. Die Verhältnisse liegen hier wegen der Nichtexistenz von Hydraten einfach und werden graphisch durch zwei — beim kryohydratischen Punkt zusammenstofsende Curven: Löslichkeitscurve des Chlorkaliums und Eiscurve — wiedergegeben. Der Carnallit ($MgCl_2 . KCl . 6H_2O$) befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem Umwandlungsintervall — indem er bei Berührung mit Wasser theilweise unter Abscheidung von Chlorkalium zerfällt. Sein vollständiger Zerfall in die Componenten findet, wie Verfasser feststellten, bei zwei Temperaturen statt: bei —12° unter Wasseraufnahme und bei 167½° unter Wasserabgabe. Bei der ersteren Temperatur spaltet sich Carnallit in Magnesiumchloridoktohydrat und Chlorkalium, bei der letzteren schmilzt er unter Abscheidung von Chlorkalium. Dieser Schmelzpunkt wird einerseits durch Zusatz von Wasser herabgedrückt — man gelangt so auf die Curve, die die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser, Carnallit und Chlorkalium ausdrückt, andererseits durch Magnesiumchloridtetrahydrat: bei Gegenwart von letzterem wird der Schmelzpunkt zu 152½°. Dieser Schmelzpunkt kann selbstverständlich auch durch theilweises Entwässern von Carnallit erreicht werden. Durch Verwerthung schon vorhandener und Ausführung einiger ergänzender Löslichkeitsbestimmungen gelang es den Verfassern, ein vollständiges Bild über das Verhalten von Gemischen von Wasser, Chlorkalium und Magnesiumchlorid bei verschiedenen Temperaturen zu entwickeln: bis —12° haben wir es mit an Magnesiumchlorid und Chlorkalium gesättigten Lösungen zu thun (die Zusammensetzung dieser Lösungen nähert sich aufserordentlich der an Chlormagnesium allein gesättigten); von — 12 bis 167½° erstreckt

[1] Math. naturw. Mitth. Berlin 1897, S. 307—327.

sich das Carnallitfeld, wobei einerseits an Carnallit und Chlorkalium, andererseits an Carnallit und Chlormagnesium gesättigte Lösungen in Betracht kommen: der Umwandlungspunkt von Magnesiumchloridhexahydrat in Tetrahydrat, der ohne fremden Zusatz bei 116,67° liegt, wird bei Gegenwart von Carnallit zu 115,7°. Von 152½° an handelt es sich wieder um an Chlorkalium und Chlormagnesium gesättigte Lösungen, die bis 186° verfolgt werden; dabei zeigt sich, dafs die Umwandlung des Magnesiumtetrahydrats in das Bihydrat, die für das Salz allein bei 182° liegt, bei Anwesenheit von Chlorkalium bis zu 176° herabgedrückt wird. Die hier geschilderten Verhältnisse werden durch eine Zeichnung klargelegt. Auch ziehen die Verfasser aus ihrer Untersuchung Schlüsse bezüglich der Darstellung des Carnallits aus den Componenten und seiner Spaltung in Chlorkalium und Chlormagnesium. *Br.*

J. H. van 't Hoff u. F. B. Kenrick. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. IV. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit[1]. — Beim Tachhydrit — $2MgCl_2 . CaCl_2 . 12H_2O$ — scheinen die Verhältnisse analog wie beim Carnallit zu liegen, indem sich das Salz sowohl bei einer niederen, wie auch bei einer höheren Temperatur in die Componenten spaltet. Jedoch wurden von den Verfassern nur die Verhältnisse bei niederen Temperaturen verfolgt: bei 21,95° bildet sich Tachhydrit aus Chlorcalcium und Chlormagnesium; bei 25° verwandelt sich Chlorcalciumhexahydrat bei Gegenwart von Tachhydrit in das Tetrahydrat; allein für sich verwandelt es sich bei 29,44° in dieses niedere Hydrat. Durch Löslichkeitsbestimmungen wurden folgende Curven festgelegt und somit ein vollständiges Bild der Gleichgewichtszustände von Wasser, Chlorcalcium und Chlormagnesium entwickelt: Sättigungscurve für Chlorcalcium und Chlormagnesium (bis 21,95°), für Chlorcalciumhexahydrat und Tachhydrit (von 21,95 bis 25,0°), für Chlorcalciumtetrahydrat und Tachhydrit (von 25,0° an), für Magnesiumchloridhexahydrat und Tachhydrit (von 21,95° an), für Chlorcalciumhexa- und -tetrahydrat (von 25,0 bis 29,44°); hierzu treten noch die früher bestimmten Löslichkeitscurven für Magnesiumchloridhexahydrat, Calciumchloridhexahydrat und Calciumchloridtetrahydrat. Als wichtiges Resultat in Bezug auf die Bildungsverhältnisse des natürlichen Tachhydrits ist zu betrachten, dafs

[1] Math. naturw. Mitth. Berlin 1897, S. 328—335.

dessen Ausscheidung nur oberhalb 21,95° stattfinden konnte. Diese Temperatur wird durch die Anwesenheit anderer Meeressalze, wegen deren geringer Löslichkeit bei der Sättigung an Tachhydrit, kaum beeinflufst. *Br.*

J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson [1]). Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern. — Das Magnesiumchloridhexahydrat schmilzt bei 116,67° unter Bildung einer Schmelze von der Zusammensetzung $MgCl_2$, $6,18\,H_2O$ und Ausscheidung von der entsprechenden Menge $MgCl_2$, $4\,H_2O$. Van 't Hoff und Dawson untersuchten nach einer von Meyerhoffer [2]) beschriebenen Methode die Schmelzpunktserniedrigungen, welche der Zusatz anderer Substanzen im Magnesiumchlorid hervorbringt. Bei Zusatz von Nichtelektrolyten (Harnstoff und Glycerin) bestimmten sie die molekulare Depressionsconstante im Mittelwerth zu 76,5, und auch bei Zugabe von Kaliumchlorid und Natriumchlorid erhielten sie die gleiche Zahl. Die an beiden Salzen gesättigten Lösungen entsprachen den Zusammensetzungen $MgCl_2$; 0,026 KCl; $6,18\,H_2O$ und $MgCl_2$; 0,014 NaCl; $6,18\,H_2O$. Wurde dem Magnesiumchlorid das Hydrat des Sulfates $MgSO_4$, $7\,H_2O$ zugesetzt, so betrug die molekulare Depression nur etwa 60 bis 66, was entweder auf eine Polymerisation des Magnesiumsulfates oder auf eine beginnende Ausscheidung von Kieserit zurückzuführen sein kann. Wird nämlich das Gemisch von Magnesiumchlorid und -sulfat im geschmolzenen Zustande längere Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sämmtliches Sulfat sich als Kieserit wieder aus und die Depression der Schmelztemperatur nimmt in Folge dessen stetig ab. In analoger Weise findet auch bei der Auflösung von Kaliumsulfat im Magnesiumchlorid eine fortschreitende Ausscheidung von Kieserit statt. Die anfängliche Depression des Schmelzpunktes wird dabei kleiner und nähert sich einem Werthe, der gerade der Annahme entsprechen würde, dafs sämmtliches Kaliumsulfat sich in Kaliumchlorid umgewandelt hat, welches letztere ja, wie oben erwähnt wurde, normale Depressionen hervorruft. Der anfängliche Werth der molekularen Erniedrigung, der also noch dem Kaliumsulfat zuzuschreiben wäre, beträgt 230. Dies ist das Dreifache des normalen Werthes 76. Es lassen sich hierfür die beiden Erklärungen geben, dafs entweder das K_2SO_4 in drei Ionen zerfallen ist, oder dafs es sich mit $MgCl_2$ in 2 KCl und $MgSO_4$ umgewandelt hat. Letztere Annahme halten van 't Hoff und Dawson indessen für weniger

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 598—608. — [2]) Daselbst, S. 619.

wahrscheinlich. Die bei Zusätzen von Kainit ($MgSO_4 . KCl . 3 H_2O$) zu erwartenden Erscheinungen liefsen sich mit grofser Sicherheit aus den Beobachtungen an beiden Componenten dieses Salzes voraussehen. Die thatsächlich gefundene Depression entsprach auch der vorausberechneten vollkommen. Einige Versuche, die mit Magnesiumbromid, $MgBr_2 6 H_2O$, angestellt wurden, ergaben eine viel zu kleine molekulare Depression (24), was wohl in dem Ausfallen isomorpher Gemenge von Chlorid und Bromid seine Erklärung finden dürfte. *R.*

Richard Löwenherz. Nachtrag zu meiner Abhandlung: Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid [1]). — Verfasser war bei der Herstellung der an den genannten Salzen gesättigten Lösungen zu verschiedenen Resultaten gekommen, je nachdem er die Mischung erst unter Rühren einige Zeit stark erwärmt hatte oder nicht, ehe dieselben in dem Thermostaten auf 25° gebracht wurden. Löwenherz hält es deshalb für möglich, dafs er in letzterem Falle vielleicht noch nicht gesättigte Lösungen gehabt habe, hält aber auch eine andere Erklärung des Unterschiedes für möglich. *Bs.*

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte bei Systemen von drei Componenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können. I und II [2]).

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril [3]). — Während in den ersten beiden Abhandlungen die theoretisch möglichen Fälle discutirt werden, welche bei Gleichgewichten von drei Componenten vorkommen können, wenn neben zwei flüssigen Phasen eine einzige feste auftreten kann, untersucht Verfasser in der vorliegenden Arbeit experimentell die Gleichgewichte von drei Componenten mit zwei flüssigen und zwei festen Phasen. Die Untersuchung bezieht sich auf die mehrphasigen Systeme, welche aus Natriumchlorid (in der Abhandlung durchweg Natriumchlorür genannt), Wasser und Bernsteinsäurenitril aufgebaut werden können. Zunächst untersucht Verfasser die Gleichgewichte Nitril-Wasser. Nimmt man eine gesättigte wässerige Nitrillösung (neben überschüssigem festem Nitril) und kühlt ab, so scheidet sich bei — 1,2° Eis aus. Bei dieser (und nur bei dieser Temperatur) können die vier Phasen: Nitril, Eis, Lösung, Dampf, neben einander bestehen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 95—96. — [2]) Daselbst 22, 93—113, 515—535. — [3]) Daselbst 23, 417—441.

(Die Dampfphase soll im Folgenden nicht besonders erwähnt werden.) Versucht man abzukühlen, so scheidet sich Eis und festes Nitril aus, so dafs Temperatur und Zusammensetzung der Lösung (1,3 Mol. Nitril auf 98,7 Mol. Wasser) so lange constant bleibt, als noch Lösung vorhanden ist. Versucht man zu erwärmen, so schmilzt Eis und Nitril geht in Lösung. Die Zusammensetzung und Temperatur bleiben so lange constant, als noch festes Nitril und Eis vorhanden sind. Je nach dem zufälligen relativen Mengenverhältnifs verschwindet bei Wärmezufuhr zuerst Eis oder Nitril. In letzterem Falle gelangt man zu den Gleichgewichten Eis — ungesättigte Lösung, welche durch die sogenannte Gefrierpunktscurve dargestellt werden, deren Ende bei 0°, dem Gefrierpunkte von reinem Wasser, liegt. In ersterem zu den Gleichgewichten Nitril — gesättigte Lösung (Löslichkeitscurve): zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur (bis 2,5 Molekularproc. bei 18,5°). Bei 18,5° schmilzt das feste Nitril unter der gesättigten Lösung zu einer wasserhaltigen Schmelze (72 Molekularproc. Nitril), so dafs bei dieser Temperatur wieder ein „vierfacher Punkt“ vorhanden ist, entsprechend der Coëxistenz der Phasen: festes Nitril, flüssiges wasserhaltiges Nitril, nitrilhaltiges Wasser, Dampf. Bei Wärmezufuhr geben festes Nitril und wässerige Lösung wasserhaltiges geschmolzenes Nitril. Je nach dem zufälligen Mengenverhältnifs von festem Nitril zur wässerigen Lösung verschwindet bei weiterer Wärmezufuhr zuerst die wässerige Lösung oder zuerst das feste Nitril. In ersterem Falle gelangt man auf die Erstarrungspunktscurve von wasserhaltigem Nitril (je weniger Wasser, um so höher der Erstarrungspunkt, da reines Nitril bei ca. 54° erstarrt); in letzterem auf die Curve, welche das Gleichgewicht wasserhaltiges Nitril — nitrilhaltiges Wasser darstellt. Mit steigender Temperatur wird die Zusammensetzung beider Schichten durch gegenseitige Lösung immer ähnlicher und ähnlicher, bis sie bei 55,5° (dem kritischen Punkt) mit einer Zusammensetzung von ca. 20 Mol. Nitril auf 80 Mol. Wasser identisch werden. Interessant ist die Thatsache, dafs bei 42° die beiden Schichten das gleiche specifische Gewicht haben: unterhalb dieser Temperatur ist die nitrilreichere Schicht specifisch schwerer, oberhalb dagegen leichter als die wasserreichere Schicht. Durch Hinzufügen einer dritten Componente, Chlornatrium, werden die Gleichgewichte natürlich noch mannigfacher; die vierphasigen Gleichgewichte sind jetzt nicht blofs bei einer einzigen Temperatur möglich, sondern bei einer continuirlichen Reihe, wobei einer jeden Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung der flüssigen

Phase entspricht. Neu können jetzt bei ganz bestimmten Temperaturen fünfphasige Gleichgewichte auftreten. Setzt man z. B. bei 18,5°, wo festes Nitril neben der gesättigten Lösung und der wasserhaltigen Schmelze bestehen kann, Chlornatrium zu dem Gemenge, so zerfällt die Schmelze in festes Nitril und gesättigte Lösung; man muſs die Temperatur erhöhen, damit das Nitril wieder schmilzt. Je mehr Chlornatrium man zusetzt, um so höher muſs die Temperatur sein, bei der die drei Phasen bestehen können. Bei 29° wird das zugesetzte Chlornatrium nicht mehr gelöst und man erhält den fünffachen Punkt: festes Nitril, festes NaCl, wasserhaltige Nitrilschmelze, gesättigte Nitrillösung, Dampf. Von diesem Punkt aus lassen sich auſser den schon erwähnten Gleichgewichten des festen Nitrils mit zwei flüssigen Phasen noch die bei verschiedenen Temperaturen bestehenden Gleichgewichte: Nitril, Chlornatrium, Schmelze, ferner Chlornatrium, Schmelze, gesättigte Lösung, und endlich Nitril, Chlornatrium, gesättigte Lösung verfolgen. Das letztere Gleichgewicht führt bei —3° zu dem fünffachen Punkt: Nitril, NaCl, $NaCl.2H_2O$, Lösung und endlich bei —22,5° zum fünffachen Punkt $NaCl.2H_2O$, Nitril, Eis, gesättigte Lösung. Erwärmt man das Gleichgewichtssystem NaCl, Schmelze, Lösung, so löst sich das Salz zunehmend in den beiden flüssigen Phasen, jedoch in verschiedenem Verhältniſs, die Zusammensetzung beider Schichten wird zunehmend ähnlicher und bei 145,5° werden sie bei Gegenwart von festem Chlornatrium identisch. Die hier in groben Zügen angedeuteten Bezeichnungen sind vom Verfasser graphisch und tabellarisch zusammengestellt. Am vollständigsten werden die Verhältnisse durch ein prismatisches Coordinatensystem dargestellt: Gibbs'sches Coordinatendreieck, zur Darstellung der Zusammensetzung und dazu senkrechte Temperaturaxe. Die Gesammtheit der mehrphasigen Gleichgewichte wird durch eine mehrfach gebrochene und gekrümmte Fläche dargestellt. Uebersichtlicher ist die Darstellung in acht verschiedenen Temperaturen entsprechenden Dreieckcoordinatensystemen, sowie in zwei zusammengehörenden Curvensystemen, von denen das eine die Zusammensetzung in Molen Nitril auf 100 Mol. (Wasser + Nitril), die andere in Molen NaCl auf 100 Mol. (Wasser + NaCl) ergiebt. Eine Tabelle enthält die Analysenresultate von ca. 100 Gleichgewichten. *Lt.*

F. A. H. Schreinemakers. Ueber einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten[1].

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 649—666.

— Verfasser discutirt an der Hand der von ihm in den ersten beiden Abhandlungen abgeleiteten theoretischen Betrachtungen die Resultate älterer Beobachtungen, speciell Bancroft's [1]), über Gemenge von Wasser, Alkohol und Chloroform, Draper's [2]) und Schunke's [3]) über die Löslichkeit von Aether in Salzsäure, Traube und Neuberg's [4]), speciell Bodländer's [5]) über die Löslichkeit von Ammonsulfat in wässerigem Aethylalkohol, wobei sich eine Uebereinstimmung der experimentellen Resultate (speciell der Bodländer'schen) mit der Theorie ergiebt. Die experimentellen Ergebnisse von Lescoeur [6]) über die Löslichkeit von Kaliumcarbonat in wässerigem Alkohol, sowie von Forcrand [7]) über Gemenge von Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser ergeben sich nach Verfasser als Folgerungen der Phasenregel. Es werden ferner einige interessante Gleichgewichte, die in der vorigen Arbeit nur kurz besprochen waren, näher discutirt. *Lt.*

Georges Charpy. Sur la constitution des alliages métalliques [8]). — Der Verfasser untersuchte eine gröfsere Anzahl von Legirungen auf mikrographischem Wege und kam dabei zu folgenden Resultaten: die sogenannten eutektischen Legirungen sind trotz ihrer Homogenität und ihres constanten Schmelzpunktes keine bestimmten Verbindungen, sondern Gemenge der sie zusammensetzenden Metalle, die in feinen krystallinischen Blättchen neben einander gelagert sind; diese Legirungen gehören demnach zur Kategorie von Gemischen mit constanter Condensation — analog z. B. constant siedenden Flüssigkeitsgemischen. In verschiedenen Fällen wurde vom Verfasser bei Legirungen die Existenz bestimmter Verbindungen nachgewiesen; so z. B. wurde festgestellt, dafs Kupfer und Antimon die Verbindungen $SbCu_3$ und $SbCu_2$ bilden; erstere bildet weifse, schneeähnliche, letztere harte, violettgefärbte Krystalle; durch mikroskopische Untersuchung wies dann der Verfasser die Existenz einer Zinnantimonverbindung nach mit 50 Proc. Zinn, die mit Antimon isomorph ist, einer Antimonsilberverbindung mit 20 Proc. Antimon und einer Zinnsilberverbindung mit 30 Proc. Zinn; beide sind mit Silber isomorph. Die Unterscheidung der Bestandtheile einer Legirung bei der mikroskopischen Prüfung geschieht aufser durch ihre Form, auch durch ihre Farbe, Härte und ihr Verhalten gegen Reagentien. Für binäre Legirungen stellt der Verfasser auf Grund seiner

---

[1]) Physic. Review 1895. — [2]) JB. f. 1877, S. 76. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 331. — [4]) JB. f. 1887, S. 160. — [5]) JB. f. 1891, S. 200. — [6]) Ann. chim. phys. [7] **9**, 542. — [7]) Daselbst [5] **28**, 1. — [8]) Compt. rend. **124**, 957—958.

Untersuchung zwei Typen auf: den ersten bilden Legirungen, die aus Krystallen (Metall oder Verbindung zweier Metalle) umgeben von einer Masse bestehen: letztere ist im Allgemeinen ein eutektisches Gemenge, bestehend aus zwei Elementen, von denen das eine identisch ist mit der Materie der Krystalle; Grenzfälle dieses Typus sind: reines eutektisches Gemenge und reines Metall resp. Verbindung zweier Metalle. Der zweite Typus sind die isomorphen Mischungen, welche stets aus einer Krystallart, die die ganze Masse durchsetzt, zusammengesetzt sind; es scheinen verschiedene Verbindungen zweier Metalle zu existiren, die mit einem der beiden Metalle isomorph sind, so dafs dieser Typus von Legirungen sehr häufig ist, trotzdem es nur wenig Metalle giebt, die direct mit einander isomorph mischbar sind. *Br.*

C. T. Heycock and F. H. Neville. X-rays photographs of solid alloys [1]). — Die Legirungen von Natrium mit Gold, in dünne Platten geschnitten, zeigen, mit X-Strahlen photographirt, wegen der gröfseren Durchlässigkeit des Natriums für X-Strahlen, helle Natriumkrystalle in farrenähnlicher Form, wie Salmiak. Reines Natrium erwies sich nicht krystallinisch. Mit steigendem Goldgehalt der Legirungen nimmt die Gröfse der Krystalle ab, bis sie bei der eutektischen Legirung mit 23,1 Proc. Gold ganz verschwinden. Eine mit Gold bei höherer Temperatur gesättigte Legirung zeigt keine Natriumkrystalle, wohl aber in der eutektischen Grundmasse dunkle Nadeln von krystallisirtem Gold. Legirungen verhalten sich den Salzlösungen beim Erstarren ganz analog. *v. Lb.*

C. T. Heycock and F. H. Neville. On the freezing-point curves of alloys containing zinc [2]). — Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Legirungen von Zink mit Cadmium, Aluminium, Zinn und Wismuth bei Zinkgehalt von 0 bis 100 Proc., zeigte, dafs sich die ersten drei Metalle in allen Verhältnissen mit Zink mischen, während die Curve der Wismuthlegirungen einen horizontalen Theil zeigt, welchen der Verfasser dahin deutet, dafs sich zwei in einander unlösliche Flüssigkeiten bilden. Die Schmelzpunkte der eutektischen Mischungen sind:

	Zinklegirung mit			
	Cadmium	Aluminium	Zinn	Wismuth
Schmelzpunkt	264,5°	281°	198°	254,5°
Atomprocente von Zink	74 Proc.	11 Proc.	84 Proc.	91,8 Proc.

[1]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 179, S. 105—107. — [2]) Daselbst Nr. 176, S. 60—62.

Verbindungen scheinen in keinem Falle vorzuliegen. Blei, Thallium, Antimon und Magnesium wurden in grofser Verdünnung untersucht. Alle vorgenannten Metalle, mit Ausnahme von Aluminium und Cadmium, geben für 1 Atom auf 100 Atome Zink eine Gefrierpunktserniedrigung von 5,1°. Daraus wurden die bekannten Schmelzwärmen des Zinks zu 28,3 cal. ermittelt, während Person 28,13 cal. fand. Cadmium giebt eine kleinere und Aluminium eine noch kleinere Depression. Kupfer und Gold wurden nur in verdünnter Lösung untersucht, Silber vollständig. Sie bewirken eine der Metallmenge proportionale Gefrierpunktserhöhung. Wenn Silber oder Kupfer zwei Atomprocent oder Gold drei in der Legirung anwesend sind, ändert sich die Erscheinung sprungweise. Man beobachtet dann einen schnell, unter Abscheidung fester Substanz verschwindenden Erstarrungspunkt und dann einen zweiten niedrigeren, sehr constanten, welcher von der Zusammensetzung nicht beeinflufst wird, wenn nur die 2 bezw. 3 Atomproc. überschritten sind. Zinksilberlegirungen zeigen bei 60 bis 70 Atomproc. Zink Abnormitäten, welche auf das Vorhandensein von Verbindungen zwischen Zink und Silber zurückgeführt werden. Bei 37 Atomproc. Zink scheint eine Trennung in mehrere nicht mischbare, eutektische Flüssigkeiten stattzufinden. Diesen Unregelmäfsigkeiten in der Schmelzpunktscurve entsprechen auch solche der anderen physikalischen Eigenschaften. *v. Lb.*

Löslichkeit.

P. Villard[1]). Auflösung fester und flüssiger Stoffe in Gasen. — Dafs Gase bei höheren Temperaturen feste und flüssige Stoffe auflösen, das heifst mehr von ihnen aufnehmen können, als der Dampfraum bei Abwesenheit des Gases in Folge der Dampftension der Körper enthalten würde, ist schon länger bekannt. Villard stellte fest, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur (17°) ähnliche Erscheinungen beobachtet werden können, wenn man nur bei genügend hohen Drucken arbeitet. Besonders grofses Lösungsvermögen besitzt der Sauerstoff. Er nimmt bei 300 Atm. Druck so viel Brom auf, dafs die Färbung des Gasraumes dunkler wird als die des Bromwassers. Der Gehalt an Brom mufs demnach etwa der sechsfache des gewöhnlichen sein. Wenn der Druck im Gasraume nachläfst, so scheidet sich das Brom in Form kleiner

---

[1]) J. de physique [3] 5, 453—461.

Tröpfchen aus, die wieder verschwinden, wenn man von Neuem comprimirt. Auch bei niederen Drucken (4 Atmosphären) ist die Erscheinung bereits durch Nebeneinanderhalten der mit Bromdampf erfüllten Glasröhren zu constatiren. Luft und Wasserstoff besitzen geringeres Lösungsvermögen. Das Methan ist ein sehr geeignetes Lösungsmittel für Aethylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, oder auch für feste Körper, wie Campher und Paraffin. Auch Jod löst sich in reichlicher Menge darin auf und ertheilt dem Methan eine tief violette Färbung. Das Aethylen löst schon bei Drucken von 150 Atmosphären grofse Mengen von Campher, Stearinsäure oder besonders von Paraffin auf. Wenn der Druck einer solchen Lösung vermindert wird, so scheiden die gelösten Körper sich in Form kleiner Krystalle oder Blättchen wieder ab. Der Campher zeigt ein eigenthümliches Verhalten insofern, als bei Drucken über 150 Atmosphären der nicht verdampfte Theil flüssig wird. In einem zweiten Theile der Arbeit geht Villard näher auf die Verhältnisse ein, welche sich darbieten, sobald der Druck sich dem kritischen Drucke des Gemisches nähert. Man erhält dann ein System von einem Gasgemenge und zwei Flüssigkeiten, deren Mischbarkeit von grofsem Einflufs auf die Gleichgewichtsbedingungen ist. Auch ähnliche Verzögerungserscheinungen wie bei der kritischen Umwandlung eines einzelnen Gases machen sich dann bemerkbar. Sehr interessant sind die Anwendungen, die Villard im letzten Theile von den oben erwähnten Lösungserscheinungen auf die Theorie der Dissociation chemischer Verbindungen macht. Wird eine Verbindung (wie z. B. $CaCO_3$), die sich unter Abspaltung eines Gases (CO_2) dissociirt, in einem luftleeren Raume erhitzt, so mufs mit steigender Temperatur der Druck erhöht werden, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt. Ueberschreitet der Dissociationsdruck nun aber den kritischen Druck, so verflüssigt sich die Kohlensäure bei jedem Versuche, den Aufsendruck zu erhöhen, und das Gleichgewicht und mithin die Existenz des $CaCO_3$ wird unmöglich. Villard schlägt bei Gelegenheit dieser Betrachtung vor, den bisher üblichen Begriff des Dissociationsdruckes durch den der Dissociationsdichte zu ersetzen, weil in einem Gasgemische der Partialdruck eines Gases nicht zu messen ist, wohl aber dessen Partialdichte. In dem besprochenen Falle kann nun die Partialdichte durch Einführung eines neutralen Gases (z. B. Sauerstoff) erhöht werden, denn letzterer löst die flüssig gewordene Kohlensäure wieder auf und macht somit die Wiederherstellung des chemischen Gleichgewichtes möglich. Analoge Verhältnisse liegen auch bei den Hydraten

vor, die sich der experimentellen Beobachtung leichter darbieten. Die Zersetzungstemperatur des Bromhydrates, z. B. im luftleeren Raume, beträgt bei gewöhnlichem Drucke + 6°. Wird die Temperatur erhöht, so steigt der Dissociationsdruck und mit ihm die Dissociationsdichte; es tritt folglich eine Zersetzung des Hydrates ein, wenn nicht auch diese Dichte vergröfsert wird. Letzteres kann geschehen entweder durch Vermehrung des Druckes oder auch dadurch, dafs Luft oder Wasserstoff eingeführt werden, die Brom in gröfserer Menge in Lösung zu halten vermögen. In Luft von gewöhnlichem Drucke gelangt man so bereits dazu, das Gleichgewicht des Bromhydrates bei 6,8° zu erhalten, bei Drucken von 150 Atmosphären aber ist die Verbindung sogar noch bei 20° beständig. Der Wasserstoff besitzt für Brom ein weit geringeres Lösungsvermögen, daher kann auch durch Anwesenheit von Wasserstoff unter 200 Atmosphären Druck die Gleichgewichtstemperatur des Bromhydrates nur bis 9° erhöht werden. Analog verhalten sich die Hydrate des Chlors, des Aethylchlorids, Methyljodids, Methylenchlorids, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

R.

J. M. Talmadge. Die Löslichkeit fester Körper in Dämpfen [1]. — Talmadge unterwarf gesättigte Lösungen von Naphtalin in Aether, Aceton, Methylalkohol und Aethylalkohol, in denen noch festes, ungelöstes Naphtalin zugegen war, der Destillation bei Drucken zwischen 200 und 750 mm. Die Dampfspannungen des Naphtalins bei der Destillation wurden aus der Zusammensetzung der Destillate berechnet, die Talmadge nach ihrem optischen Brechungsvermögen feststellte. Es ergab sich hierbei, dafs die Dampfspannung des Naphtalins unter sonst gleichen Umständen stark von dem Lösungsmittel abhängt, was durch eine Auflösung des Naphtalins in dem Dampfe desselben verursacht wird. Am gröfsten ist die Löslichkeit des Naphtalins in dampfförmigem Methylalkohol, demnächst in Aether, Aceton und Aethylalkohol. Die absoluten Beträge dieser Löslichkeiten waren leider nicht zu ermitteln, weil die Dampfspannungen des reinen Naphtalins bei den betreffenden Versuchstemperaturen nicht bekannt waren. In gleicher Weise wurden entsprechende Lösungen von Campher untersucht. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

---

[1] J. physic. Chem. 1, 547—554.

Lösungsmittel	Temperatur	Dampfdruck	Concentration des Destillates	Partialdruck des Camphers	Dampfdruck des reinen Camphers
Aether	50	488	0,38	8.9	3,6
Aceton	52	371	0,604	8,4	4,0
	61	511	0,644	12,2	5,6
	74	651	0,684	16,5	8,5
Methylalkohol	36	168	0,507	1,8	1,7
	58	308	1,187	7,5	5,0
Aethylalkohol	71	345	0,308	3,4	7,7
	86	510	0,418	6,7	13,0

Wie man sieht, sind die Partialdrucke des Camphers gröfser als die von Ramsay und Young bestimmten Dampfdrucke des reinen Camphers bei den entsprechenden Temperaturen. Es liegt also auch hier eine Auflösung von Campherdampf in Aetherdampf u. s. w. vor. Nur im Falle des Aethylalkohols ist der Partialdruck auffallender Weise geringer. Worin dies begründet ist, vermag Talmadge nicht zu erklären. Talmadge weist darauf hin, dafs auch andere Autoren, vor allem Villard und Wood, gleiche Erscheinungen von Löslichkeit in Gasen constatirt haben. Für die Theorie des Dampfdruckes von Gemischen sind die Beobachtungen von Talmadge insofern interessant, als in diesen und anderen ähnlichen Fällen eine doppelte Wirkung des Gelösten auf die Dampfspannung des Lösungsmittels vorliegt. Einmal wird die Dampftension — wie bekannt — herabgesetzt, dann aber wird sie andererseits erhöht, indem der Dampf des Lösungsmittels sich in dem der gelösten Substanz auflöst. *R.*

Heinrich Göckel. Apparat für Löslichkeitsbestimmungen in siedenden Flüssigkeiten [1]). — Die Beschreibung dieses Apparates ist ohne Abbildung schwer verständlich, es sei deshalb auf die Originalarbeit verwiesen. Mit dem genannten Apparate hat Verfasser nachfolgende Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt: 1 Thl. Caffeïn ist bei 18° in 839 Thln. wasserfreiem Aether (Siedep. 35,5°), in 136,2 Thln. Essigäther (Siedep. 72,7°), in 109,8 Thln. Benzol (Siedep. 80,4°), in 8,5 Thln. Chloroform (Siedep. 61,0°) und in 1123 Thln. Chlorkohlenstoff (Siedep. 78,1°) löslich, beim Siedepunkt der Lösungsmittel ist es löslich in 339 Thln. Aether, 23,9 Thln. Essigäther, 18,9 Thln. Benzol, 6,4 Thln. Chloroform und 142,4 Thln.

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 173—177; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 401—402.

Chlorkohlenstoff. Caffeïn und Theobromin kann man bei 18° durch Tetrachlorkohlenstoff oder wasserfreien Aether trennen, da Theobromin bei 18° in genannten Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Beim Siedepunkt der Lösungsmittel wird 1 Thl. Theobromin von 3125 Thln. Aether und von 4703 Thln. Chlorkohlenstoff gelöst. *Tr.*

G. Spezia. Ueber den Druck bei Einwirkung des Wassers auf Apophyllit und Glas [1]). — Entgegen der gewöhnlich bisher vertretenen Ansicht, dafs eine Vermehrung des äufseren Druckes die Auflösung der Mineralien in Wasser bedeutend begünstigt, constatirte Spezia durch eine Reihe directer Versuche, dafs der Einflufs des Druckes nur gering ist und jedenfalls gegen den Einflufs der Temperaturerhöhung gar nicht in Betracht kommt. So wurde eine Glasplatte von 1,2 mm Dicke bei 238° und 33 Atmosphären Druck in 11 Tagen bis auf 0,1 mm Dicke durch die Auflösung in Wasser reducirt. Eine gleiche Platte zeigte bei 139° und 1025 Atmosphären dagegen nur geringe Spuren von Corrodirung an der Oberfläche nach Ablauf der gleichen Zeit. *R.*

G. Spezia. Ueber den Druck bei Einwirkung des Wassers auf Quarz [2]). — Von Pfaff wurde angegeben, dafs Quarz sich bei 18° und 290 Atmosphären Druck in ziemlich erheblicher Menge in Wasser löst (1 Thl. in 4700 Thln. Wasser). Spezia wies nach, dafs dies Resultat in Folge einiger Versuchsfehler nicht richtig ist. Eine Quarzplatte zeigte, nachdem sie fünf Monate bei 25° und 1750 Atmosphären mit Wasser in Berührung gewesen war, noch keinen Gewichtsverlust, ebensowenig eine zweite Platte nach der gleichen Zeit bei 27° und 1850 Atmosphären Druck. *R.*

H. Le Chatelier. Ueber einige Löslichkeitsanomalien [3]). — Fügt man zu Natriumsulfat wachsende Mengen von Calciumsulfat hinzu, so steigt anfangs die Schmelztemperatur, was dem allgemeinen Gesetze von der Schmelzpunktserniedrigung widerspricht und das Vorhandensein eines isomorphen Gemenges vermuthen läfst. Die Schmelzpunktserhöhung erreicht jedoch bald ein Maximum, wenn das Gemenge aus 1 Mol. Natriumsulfat und $^1/_2$ Mol. Calciumsulfat besteht. Von da ab sinkt der Schmelzpunkt wieder und die Gefrierpunktscurve verläuft weiterhin normal. In einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Natriumsulfat tritt die Unregelmäfsigkeit weit weniger hervor, die Sulfate des Bleies, Baryums

[1]) Accad. reale delle Sc. di Torino 30, 455—465; Ref.: Zeitschr. Kryst. 28, 200. — [2]) Accad. reale delle Sc. di Torino 31, 196—204; Ref.: Zeitschr. Kryst. 28, 200. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 250—252.

und Cadmiums stehen zwischen Magnesiumsulfat und Calciumsulfat in der Mitte. Die Anomalien der Gefrierpunktscurven sind nach Le Chatelier so zu erklären, dafs Natriumsulfat mit einigen seiner Doppelsalze isomorph ist, d. h. mit ihnen in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammenkrystallisirt. Eine ähnliche Erscheinung ist bereits von Roozeboom beim Ammoniumchlorid beobachtet worden. Dasselbe ist isomorph mit dem Doppelsalze, welches es mit Eisenchlorid bildet. Auch die Art des Erstarrens bei den Na_2SO_4–$CuSO_4$-Gemischen deutet auf die Bildung isomorpher Krystallmischungen hin. Während sonst nämlich die geschmolzene Masse beim Festwerden undurchsichtig und trübe wird, bleiben die erwähnten Gemenge klar wie Glas. Das beweist zur Genüge, dafs die entstandenen Krystalle sämmtlich von derselben Art und praktisch isotrop sind. Bei weiterem Abkühlen (bis auf Zimmertemperatur) tritt allerdings in den meisten Fällen dann aus anderen Gründen eine Trübung der Salzmasse ein. *R.*

L. Bruner. Ueber die Löslichkeit überkalteter Flüssigkeiten [1]). — Wenn zwei Systeme mit einem dritten im Gleichgewicht sind, so stehen sie auch mit einander im Gleichgewicht, und sind umgekehrt zwei Systeme mit einem dritten nicht im Gleichgewicht, so sind sie auch mit einander unverträglich. Aus diesem allgemein gültigen energetischen Grundsatz hat Bruner schon früher [2]) die Folgerung gezogen, dafs unterkühlte Flüssigkeiten leichter löslich sein müssen als die entsprechenden festen Stoffe. Die früher von ihm angestellten Lösungsversuche mit Natriumhyposulfit in wässerigem Alkohol boten mancherlei Schwierigkeiten. Eine zur Demonstration der vorliegenden Verhältnisse geeignetere Substanz hat er indessen jetzt in der Hydrozimmtsäure gefunden. Läfst man eine heifs gesättigte wässerige Lösung derselben langsam erkalten, so scheidet die Säure sich in Form flüssiger Tropfen aus. Werden diese abfiltrirt, so ist die Lösung also an flüssiger (unterkühlter) Säure gesättigt. Beim Eintragen eines festen Krystalls scheidet sich aber sofort feste Säure aus, die Lösung ist bezüglich dieser also bereits übersättigt. Bruner konnte die beiden Löslichkeiten acidimetrisch direct bestimmen und fand, dafs sie bei 19° etwa im Verhältnifs von 15,35 : 11,2 stehen. *R.*

W. W. J. Nicol. Uebersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform [3]). — In einigen früher veröffentlichten Ab-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 542—544. — [2]) Compt. rend. 120, 26. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397—404.

handlungen [1]) kam Nicol zu dem Resultat, dafs im eigentlichen Sinne des Wortes übersättigte Lösungen überhaupt nicht existiren, dafs dieselben vielmehr stets gesättigte (oder noch nicht einmal gesättigte) Lösungen eines bei derselben Temperatur gleichfalls existenzfähigen wasserärmeren und leicht löslicheren Hydrates oder des entsprechenden Anhydrides darstellen. Nicol fand, dafs eine übersättigte Lösung unter Umständen noch weiteres Salz auflösen kann, selbst wenn sie bereits so concentrirt ist wie eine durch Schmelzen trockener Krystalle von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) erhaltene Lösung. In den Fällen, wo die gelöste Substanz stets ohne Wassergehalt krystallisirt, also obige Erklärung nicht angängig ist, führt Nicol die Uebersättigungserscheinung auf die Existenz zweier Modificationen von verschiedener Löslichkeit zurück. Die weniger lösliche ist stets die stabilere und scheidet sich beim gewöhnlichen Krystallisationsprocefs ab. Ebenso findet dies statt, wenn eine übersättigte Lösung — d. h. also eine Lösung der labilen Form — mit einem Krystall der stabileren geimpft wird. Nicol konnte im Anschlufs an die Arbeiten Frankenheim's beim Kaliumnitrat zwei solche Modificationen nachweisen. Die Löslichkeit dieses Salzes, das gewöhnlich in rhombischer Form krystallisirt und dem Natriumnitrat nicht isomorph ist, wird nämlich durch Zusätze des letzteren Salzes bedeutend erhöht und aus einer solchen „übersättigten" Lösung fallen zuerst dem Natriumnitrat isomorphe, rhomboëdrische Krystalle aus, die weiterhin in die rhombische Form übergehen. Nicol stellt also als wesentliche Bedingung für die Möglichkeit einer Uebersättigung auf, dafs die gelöste Substanz in zwei verschieden löslichen Hydraten oder Modificationen bei den gegebenen Versuchsbedingungen existenzfähig ist. Er theilt in der vorliegenden Abhandlung eine gröfsere Anzahl von Beobachtungen zur Unterstützung dieser Theorie mit, theils an Salzen, die Hydrate mit verschiedenem Wassergehalt bilden, theils an Stoffen, die in mehreren Krystallformen auftreten. Ganz analoge Verhältnisse liegen nach Nicol's Annahme bei den Ueberschmelzungen vor. Hier existiren stets mehrere Modificationen des Stoffes, denen verschiedene Erstarrungstemperaturen zukommen, und von denen die eine unter Umständen amorph sein kann. In manchen Fällen wird es freilich unmöglich sein, die labilere Form für sich zu erhalten. Wenn aber durch weitere Forschung gefunden wird, dafs Uebersättigung oder Ueberschmelzung stets möglich

[1]) Phil. Mag. 1, 453; 2, 295; Chem. Soc. J. 51, 389.

ist, sowie zwei Modificationen vorliegen, so würde der oben aufgestellte Satz zwar nicht streng bewiesen, aber doch höchst wahrscheinlich gemacht werden. Nicol beabsichtigt deshalb seine diesbezüglichen Untersuchungen fortzusetzen. *R.*

A. A. Noyes und W. R. Whitney. Die Auflösung fester Körper in ihren eigenen Lösungen[1]). — Der Einfluſs der Concentration einer Lösung auf die Auflösungsgeschwindigkeit der im festen Zustande anwesenden Substanz ist bisher nur wenig untersucht, weil die Erhaltung einer gleichmäſsigen und vor allem gleich groſsen Oberfläche des sich lösenden festen Körpers mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Noyes und Whitney vermieden dieselben dadurch, daſs sie solche Substanzen benutzten, die sich nur wenig lösen und folglich ihre Oberfläche nur in geringem Maſse verändern. Es wurden durch Schmelzen in geeigneten Gefäſsen Cylinder aus Benzoësäure und Bleichlorid hergestellt; ein eingeschmolzener Glasstab diente als Träger. Diese Cylinder tauchten in Gefäſse mit Wasser und durch gleichmäſsige Rotation der letzteren im Inneren eines Thermostaten bei 25° wurde ein möglichst regelmäſsiger Auflösungsvorgang bewirkt. Nach gewissen Zeiten wurde derselbe unterbrochen und die Menge der aufgelösten Substanz wurde durch Titration mittelst Natriumhydroxyd oder Silbernitrat und Sulfocyankalium bestimmt. Noyes und Whitney gingen von der Ansicht aus, daſs die Auflösung sich als ein Diffusionsvorgang darstellen müſste zwischen der gesättigten Lösung in der nächsten Nähe des Cylinders und der Lösung von der durch Titration bestimmten Concentration x. Bezeichnet s den Gehalt der Lösung bei vollständiger Sättigung, so müſste demnach die Gleichung gelten: $\frac{dx}{dt} = C\,(S - x)$ oder durch Integration: $C = \frac{1}{t} \log. \frac{s}{s-x}$. Die Gröſse s wurde für beide Stoffe experimentell bestimmt, ebenso wie x für verschiedene Zeiten t (10, 30, 60 Minuten). In jeder Reihe ergaben sich für C nahezu constante Zahlen, was für die Richtigkeit des Formelansatzes spricht. Da Noyes und Whitney ihre Hypothese für zwei chemisch so sehr verschiedene Stoffe, wie Benzoësäure und Bleichlorid, bestätigt fanden, glauben sie allgemeine Gültigkeit der Regel annehmen zu dürfen, daſs eine feste Substanz sich in ihrer eigenen Lösung mit einer Geschwindigkeit auflöst, die der Differenz zwischen vollständiger Sättigung und augenblicklicher Concentration proportional ist. *R.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 930—933; Zeitschr. physik. Chem. **23**, 689—692.

Henryk Arctowski. Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quecksilberhaloidsalze, ein Beitrag zur Kenntnifs der Löslichkeit fester Körper in Gasen [1]). — Da die Dampfspannungen den Verdampfungsgeschwindigkeiten bei derselben Temperatur proportional sind, so hat Verfasser an Stelle der schwierig zu bestimmenden ersteren die letzteren gemessen. Zu dem Zwecke hat er in einem Apparate, welchen ein Luftstrom von bestimmter Stärke durchstreicht, der seinerseits wieder beliebig lange Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden kann, den Gewichtsverlust, den die Quecksilberhaloidsalze in einer bestimmten Zeit erleiden, also direct die Verdampfungsgeschwindigkeit, gemessen. Durch graphische Darstellung hat er Curven gewonnen, die sich beim Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid nur um Constanten unterscheiden. Dieselben zeigen ferner, dafs bei den drei genannten Körpern die Flüchtigkeit mit der Zunahme des Molekulargewichts abnimmt, womit auch die Curve für Calomel übereinstimmt, wenn man für dasselbe Doppelmoleküle, Hg_2Cl_2, annimmt. Die Dampfspannungen fester Körper sind aber nicht ausschliefslich eine Function der Molekulargewichte, auch die molekulare Aggregation derselben spielt eine grofse Rolle, es nimmt auch die Flüchtigkeit mit dem Dichterwerden einer Substanz ab. Der Verfasser beobachtete nämlich, dafs bei den untersuchten Substanzen nach längerer Erhitzung sich eine dichtere Kruste bildet, deren Flüchtigkeit eine geringere ist, als die des ursprünglichen Körpers. *Ltm.*

E. Bödtker. Ueber den Einflufs des Wassers auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper in Alkohol und Aether [2]). — Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Salze in Aethylalkohol und in Aether bei Gegenwart von Wasser untersucht, weil die Erscheinung, dafs häufig das Lösungsvermögen des absoluten Alkohols durch Wasserzusatz herabgesetzt wird, bisher noch keine genügende Erklärung gefunden hatte. Die Zahl der hier zur Untersuchung geeigneten Salze ist leider recht gering, zumal da einige der wenigen in Alkohol löslichen Salze mit diesem chemische Umsetzungen erleiden und sich daher als unbrauchbar erweisen, wie z. B. das Ferrichlorid. Das wasserfreie Kupferchlorid erfüllt jedoch die nothwendigen Bedingungen. Es löst sich in absolutem Alkohol in reichlicher Menge unter Wärmeentwickelung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, aus der bei

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 417—426. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 505—514.

Zusatz eines Tropfens Wasser sofort das grüne Hydrat, $CuCl_2.2H_2O$, abgeschieden wird. Die wasserfreie alkoholische Lösung erstarrt beim Einengen im Vacuum zu grünen Nadeln, als deren wahrscheinlichste Zusammensetzung Bödtker $CuCl_2.2C_2H_6O$ angiebt. Die Löslichkeitsversuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs jedesmal 10 g $CuCl_2.2H_2O$ mit 20 ccm wasserhaltigen Alkohols (89,3 bis 99,3 Proc.) und mit steigenden Mengen des Anhydrids $CuCl_2$ zwei Stunden lang bei 11,5° geschüttelt wurden. Zur Feststellung des Gehaltes an gelöstem Kupferchlorid wurden sodann 5 ccm der Lösung mit der Pipette entnommen und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 110° getrocknet, bei welcher Temperatur das $CuCl_2$ sämmtliches Wasser verliert, ohne basische Salze zu bilden. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate von 19 Versuchen sind recht überraschend. Nimmt man an, dafs das krystallisirte Kupferchlorid, $CuCl_2.2H_2O$, in der alkoholischen Lösung in die Moleküle $CuCl_2$ und H_2O gespalten ist, so müfste, wenn man mit $[CuCl_2]$ und $[H_2O]$ die Concentrationen der Moleküle $CuCl_2$ und H_2O bezeichnet, das Product $[CuCl_2].[H_2O].[H_2O]$ constant sein. Dies ist nun aber, wie eine Berechnung der Versuche ergiebt, keineswegs der Fall. Dagegen ist das einfache Product $[CuCl_2].[H_2O]$ in den Fällen, wo die Lösung in Bezug auf Wasser sehr verdünnt ist (unter 6 Volumprocent Wasser), merklich constant. Diese Thatsache fände ihre Erklärung durch die Annahme, dafs ein Zerfall nach dem Schema $CuCl_2.2H_2O = CuCl_2.H_2O + H_2O$ eintritt, und dafs das Wasser in den Lösungen als einfaches Molekül H_2O vorhanden ist. Für wasserreichere Lösungen könnte man eine fortschreitende Bildung von Doppelmolekülen $(H_2O)_2$ annehmen und die thatsächlich beobachtete Constanz des Productes $[CuCl_2].\sqrt{[H_2O]}$ bei höheren Wassergehalten fände damit ihre Erklärung. Bei einem Gehalte von 8,7 Proc. Wasser erreicht die Lösungsfähigkeit des Alkohols für $CuCl_2$ übrigens ein Minimum; sowohl bei gröfseren wie bei kleineren Wassergehalten nimmt dieselbe zu, was wohl mit der Aenderung des lösenden Mediums in Verbindung zu bringen ist. Das Kobaltchlorür, $CoCl_2.6H_2O$, verhält sich dem Kupferchlorid durchaus analog. Die Versuche wurden hier in der gleichen Weise ausgeführt, nur mufste der Rückstand der eingedampften Volumina zur Entwässerung etwas höher und zwar bis auf 150 bis 160° erhitzt werden. Die Ergebnisse waren genau dieselben wie im vorigen Falle. Die mit der Wasserconcentration wechselnde Constanz der Producte aus den Concentrationen weist darauf hin, dafs das Salz $CoCl_2.6H_2O$ in alkoholischer Lösung zunächst

nach der Gleichung $CoCl_2 . 6 H_2O = CoCl_2 . 5 H_2O + H_2O$ zerfällt, und dafs das Wasser in den verdünnten Lösungen wesentlich Moleküle der Form H_2O, in den concentrirten aber Doppelmoleküle $(H_2O)_2$ bildet. Von anderen Salzen, die sich durch Leichtlöslichkeit in Alkohol auszeichnen, wurden Chlorcalcium, Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Nickelchlorür untersucht. Verschiedenartige Umstände machten die Salze jedoch für die Messungen ungeeignet, so dafs keine klaren Resultate erhalten werden konnten. Zur Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse in Aether waren die Metallsalze, auch $CuCl_2$ und $CoCl_2$, ihrer geringen Löslichkeit halber ungeeignet. Es mufste deshalb die wasserfreie Oxalsäure gewählt werden, von welcher der Aether in 100 Thln. 23,59 Thle. aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung fallen auch hier bei Zusatz einiger Tropfen Wasser sofort Krystalle der wasserhaltigen Säure $C_2H_4O_2 . 2 H_2O$ aus. Die Messungen wurden in gleicher Weise angestellt wie bei den alkoholischen Lösungen; der Gehalt an gelöster Säure konnte titrimetisch bestimmt werden. Die erhaltenen Resultate sind nicht so leicht zu deuten wie in den obigen Fällen. Wenn c_o und c_w die Concentrationen des Oxalsäureanhydrids und des Wassers bezeichnen, so ist keins der drei in Frage kommenden Producte $c_o . c_w$, $c_o . c_w^2$, $c_o\sqrt{c_w}$ constant. Wahrscheinlich mufs noch einer Bildung von Doppelmolekülen bei der Oxalsäure Rechnung getragen werden, wenn auch nach Angaben von Nernst dieselbe in verdünnten ätherischen Lösungen durchaus monomolekular auftritt. Aber auch diese Annahme verhilft noch nicht zu befriedigenden Resultaten. Die Löslichkeit der wasserhaltigen Oxalsäure in Aether nimmt bei Zusatz steigender Mengen wasserfreier Säure stetig zu. Es scheint dies darauf hinzuweisen, dafs aus 1 Mol. der Säure $C_2H_2O_4 . 2H_2O$ und 1 Mol. des Anhydrids $C_2H_2O_4$ 2 Mol. $C_2H_2O_4 . H_2O$ entstehen, deren Existenz auch schon anderweitig vermuthet wurde. Das Vorhandensein von Verbindungen zwischen Oxalsäureanhydrid und Wasser in ätherischer Lösung wird übrigens auch durch die Steigerung der Löslichkeit von Wasser in Aether bei der Anwesenheit von Oxalsäureanhydrid bewiesen. Bödtker fand, dafs sich in absolutem Aether 1,46 Proc. H_2O lösen, in Aether, der mit $C_2H_2O_4 . 2 H_2O$ gesättigt war, hingegen 2,14 Proc. *R.*

H. Schiff. Ueber den Einflufs des Wassers auf die Löslichkeit einiger Verbindungen in Aether[1]). — Schiff theilt mit,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 355—356.

dafs er eine ähnliche Beobachtung, wie Boedtker[1]) über die Löslichkeit einiger Salze in wasserhaltigem Aether kürzlich veröffentlicht hat, bereits früher[2]) an dem Phloretin gemacht habe. Diese Verbindung ist in Wasser nur sehr wenig löslich (0,12 pro Mille bei 15 bis 17°), in Aether etwas mehr (4 pro Mille). Fügt man dem letzteren aber 1 Proc. Wasser zu, so steigt die Löslichkeit des Phloretins auf 50 pro Mille. Die Bildung eines Hydrats ist (wegen der geringen Löslichkeit in reinem Wasser) hier wenig wahrscheinlich. Auch die spurenweise Bildung von Alkohol aus Wasser und Aether kann die Löslichkeitserhöhung nicht bedingen, da bei Zusatz von 1 Proc. Alkohol zum Aether die Löslichkeit des Phloretins nur auf etwa 24 pro Mille steigt. Schiff weist aber darauf hin, dafs Phloretin sich leicht in Alkalien löst. Da nun Aether manchmal geringe Mengen von Pyridinbasen enthält, so steht zu vermuthen, dafs letztere erst bei Wasserzusatz ihre Wirkung als Alkali geltend machen können und die Löslichkeitserhöhung hervortreten lassen. *R.*

E. Rimbach. Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser[3]). — Anknüpfend an die Versuche von van't Hoff hat Verfasser eine Reihe von Cadmiumdoppelchloriden in ihrem Verhalten gegen Wasser geprüft, um vielleicht die Frage zu entscheiden, in welchem Zusammenhange die Wasserzersetzlichkeit der Doppelsalze mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Natur ihrer Componenten steht. Untersucht wurden die Doppelsalze des Chlorcadmiums mit Ammoniumchlorid, $NH_4Cl.CdCl_2$ und $4(NH_4Cl)CdCl_2$, mit Chlorkalium, $KCl.CdCl_2$ und $4KCl.CdCl_2$, mit Chlorbaryum, $BaCl_2.CdCl_2 + 4H_2O$ und $BaCl_2.2CdCl_2 + 5H_2O$, mit Magnesiumchlorid, $MgCl_2\ 2CdCl_2 + 12H_2O$. Die Prüfung erfolgte so, dafs mit den reinen Doppelsalzen Löslichkeitsbestimmungen bei wechselnden Temperaturen ausgeführt wurden und durch Analyse der Lösung (und event. der Bodenkörper) neben der Menge des gelösten Salzes auch das Atomverhältnifs der in demselben enthaltenen Elemente festgestellt wurde. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Arbeit sind vom Verfasser in folgendem Resumé zusammengestellt: Die äquimolekularen Doppelsalze des Chlorcadmiums mit Chlorammon und Chlorkalium haben nicht, wie bisher nach v. Hauer angenommen wurde, gleichmäfsig die Formel $RCl.CdCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$, es krystallisirt vielmehr das Ammoniumsalz wasserfrei als $NH_4Cl.CdCl_2$,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 511. — [2]) Ann. Chem. 229, 371. — [3]) Ber. 30, 3073—3089.

das Kaliumsalz mit 1 Mol. H_2O. Damit übereinstimmend ist die Krystallform der Salze verschieden. Von den untersuchten Doppelchloriden werden die Verbindungen $4(NH_4Cl).CdCl_2$ und $4KCl.CdCl_2$ durch Wasser zersetzt. Die Zersetzung verläuft bei beiden derart, dafs bei niederen Temperaturen eine Spaltung in das äquimolekulare Doppelsalz $RCl.CdCl_2$ und RCl eintritt, bei höherer Temperatur bildet sich aus diesen Körpern die Verbindung $4(RCl).CdCl_2$. Für die Temperaturgrenzen von etwa -3 bis $+105°$ befinden sich die beiden Doppelsalze stets noch innerhalb ihres Umwandlungsintervalles. Nicht zersetzt werden durch Wasser die Doppelchloride $NH_4Cl.CdCl_2$, $KCl.CdCl_2$, $BaCl_2.2CdCl_2 + 5H_2O$, $BaCl_2.CdCl_2 + 4H_2O$ und $MgCl_2.2(CdCl_2) + 12H_2O$; sie befinden sich demnach von etwa 0° bis zur Siedehitze der Lösung aufserhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen diese unzersetzt löslichen Doppelsalze so, dafs das Chlorcadmium als der schwerer diffundirende Bestandtheil erscheint. Bei sämmtlichen unzersetzt löslichen Doppelchloriden ist der Werth $\frac{d.P}{d.t}$, die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur, bedeutend höher als bei den Einzelsalzen; allgemeine Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Doppelsalze und ihrer Componenten sind nicht festzustellen; dieselben ändern sich mit der Temperatur und der angewendeten Definition der Löslichkeit. *Tr.*

J. M. Talmadge. Ueber das Kaliumbleijodid[1]. — Schreinemakers[2] hat gezeigt, dafs derjenige Theil der Löslichkeitsisotherme eines Doppelsalzes, auf welcher das Doppelsalz selbst die feste Phase darstellt, drei verschiedene Formen haben kann. Entweder fällt dann beim Einengen der Lösung stetig das Doppelsalz aus, oder es geht im Gegentheil mehr von demselben in Lösung, oder es findet zuerst eine Fällung, dann aber eine Wiederauflösung des Doppelsalzes statt. Dieser dritte Fall soll nach Schreinemakers beim Kaliumbleijodid, $PbJ_2(KJ)_2H_2O$, innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen vorliegen. Wie Talmadge näher ausführt, ist dies nicht streng richtig, indem sich das Doppelsalz bei der Concentration der Lösung nur in gewissen Fällen reichlicher auflöst, in anderen Fällen dagegen tritt eine Abscheidung des Salzes ein. Um die Verhältnisse eingehender zu studiren, betrachtet Talmadge eine Reihe von Fällen im Einzelnen, die alle der gemeinsamen Bedingung genügen, dafs das Doppelsalz durch Wasser zersetzt wird und dafs jedes der

[1]) J. physic. Chem. 1, 493—498. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 83.

Einzelsalze die Löslichkeit des anderen erhöht. Ein näheres Eingehen auf die Discussion ist ohne Reproduction der von Talmadge aufgestellten Isothermenschemata nicht gut möglich und muſs daher unterbleiben. Es sei nur erwähnt, daſs Talmadge dabei eine einfache Methode ausfindig gemacht hat, um die eigenartige Erscheinung zu demonstriren, daſs beim Verdünnen einer Lösung eine Salzfällung eintritt. Sättigt man nämlich ein Wasservolumen mit Kaliumjodid und fügt so lange Bleijodid hinzu, bis sich Krystalle des Doppelsalzes abscheiden, und decantirt von den festen Abscheidungsproducten, so zeigt die erhaltene Lösung die Erscheinung, daſs beim Verdünnen Salz ausgefällt wird. *R.*

St. Tolloczko. Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgange [1]). — Wenn racemische Verbindungen in einem optisch activen Lösungsmittel aufgelöst werden, so ist es für den Fall, daſs der gelöste Körper mit dem Lösungsmittel zu complexen Molekülen zusammentritt, zu erwarten, daſs die aus den beiden optisch activen Componenten gebildeten Complexe ungleiche Eigenschaften besitzen. Sie können ja weder identisch noch enantiomorph sein. Um dies zu prüfen, wurde die Vertheilung racemischer Körper zwischen einem activen und einem inactiven Lösungsmittel untersucht. Zur Anwendung kam *Traubensäure*, deren Vertheilungscoëfficient zwischen *Wasser* und *activem Amylalkohol* zu 19 gefunden wurde. Sowohl die aus der wässerigen, als auch die aus der amylalkoholischen Lösung wiedergewonnene Säure erwies sich als inactiv. — Weiter wurde die Vertheilung von *Mandelsäure* zwischen *Aether* und einer concentrirten wässerigen Lösung von *Lävulose* bestimmt. Der Vertheilungscoëfficient *Aether-Lävulose* ergab sich zu 1,81. Auch in diesem Falle war die zurückgewonnene Säure inactiv. — Aus diesem Resultate wird der Schluſs gezogen, daſs, wenn überhaupt die Bildung stabiler complexer Moleküle stattfindet, die chemische Affinität also beim Lösungsvorgange eine derartige Rolle spielt, dies nur in ganz beschränktem Maſse der Fall sein könnte. *H. G.*

F. Kohlrausch. Statistik der Löslichkeit einer Gruppe von Salzen im Wasser bei mittlerer Temperatur [2]). — Es ist mit Sicherheit vorauszusagen, daſs die Löslichkeit eines Stoffes durch die Eigenschaften desselben, durch solche des Lösungsmittels und ferner durch Eigenschaften bestimmbar ist, die sich durch die Berührung beider entwickeln. Gegenwärtig fehlt uns freilich noch jeder Anhaltspunkt dafür, welcher Art die hier in Frage kommen-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 418. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1897, S. 90—94.

den Eigenschaften sind; möglicher Weise sind sogar Factoren dabei mafsgebend, die wir überhaupt noch nicht kennen oder zahlenmäfsig auszudrücken vermögen. So könnte z. B. die Verflüssigung durch Auflösung oder allgemeiner die flüssige Mischbarkeit zweier Körper auf einem Zusammenstimmen der beiderseitigen molekularen Schwingungen beruhen, auf einer Art von Resonanz, über welche sich so lange nichts aussagen läfst, als die Molekularbewegung unbekannt bleibt. Die Atomgewichte und die chemische Structur des Moleküls würden in diesem Falle zwar von besonderer Bedeutung sein, doch genügen diese beiden Factoren zur Erklärung der Löslichkeitsverhältnisse noch keineswegs, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht. Chlorsilber ist unlöslich, Silbernitrat dagegen ist stark löslich, während von Kalium sowohl das Chlorid wie das Nitrat leicht löslich sind. Dabei stimmen beide Chloride und beide Nitrate sowohl in der chemischen Formel wie in der Krystallform genau überein, keiner der Körper besitzt Krystallwasser, in der Dichtigkeit sind sie paarweise wenig verschieden, sie zeigen in der Lösung eine ähnliche Dissociation, höchst wahrscheinlich auch ähnliche Volumverhältnisse. Dafs das hohe Atomgewicht des Silbers nicht entscheidend ist, zeigt ein Vergleich mit Rubidium und Cäsium. Weil also theoretische Gesichtspunkte vorläufig noch fast gänzlich fehlen, so ist man auf Inductionsschlüsse aus den Erfahrungsthatsachen hingewiesen. Kohlrausch versucht in dieser Hinsicht einen Anfang zu machen durch eine systematische Zusammenstellung der Löslichkeiten für eine Anzahl einfach gesättigter Verbindungen von Metallen mit Säuren. Er giebt eine Tabelle der bisher bekannten oder auf seine Veranlassung neu bestimmten Löslichkeiten der Salze von: Li, Na, K, Ag, Tl (Oxydul), Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Pb mit den negativen Radicalen: Cl, Br, J, F, NO_3, ClO_3, BrO_3, JO_3, OH, CO_3, SO_4, CrO_4. Die allgemeinen Resultate, welche sich daraus ergeben, sind freilich nur recht spärlich. Vor Allem ist auch hier das starke Ueberwiegen der schwer löslichen Verbindungen hervorzuheben, wenn die Löslichkeit, wie gewöhnlich, nach dem Gehalte in der Volumeinheit der Lösung bestimmt wird. Zieht man jedoch die lineare Löslichkeit in Betracht, d. h. die auf der Längeneinheit vorhandene Salzmenge, welche durch die dritten Wurzeln der gewöhnlichen Löslichkeitszahlen dargestellt wird, so gelangt man zu einer weit regelmäfsigeren Vertheilung der Löslichkeiten. Der Krystallwassergehalt ist anscheinend gar nicht mafsgebend für die Gröfse der Löslichkeitszahlen. Ebenso gelten für ausgesprochene Serien von Elementen, wie z. B. die Halogene,

keine allgemeinen Regelmäfsigkeiten. Bei den leicht löslichen Haloidsalzen steigt die Löslichkeit vom Chlorid zum Jodid, bei den schwer löslichen fällt sie im Gegentheil. *R.*

F. Mylius und R. Funk. Ueber die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze in Wasser bei 18°[1]). — Die physikalisch-technische Reichsanstalt beabsichtigt, die Löslichkeit der anorganischen Metallsalze in Wasser für 18° möglichst vollständig in einer statistischen Uebersicht zusammenzustellen und die bisher noch vorhandenen Lücken dabei auszufüllen. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind die hierzu ausgeführten Messungen an Lösungen einiger leicht löslicher Salze. Die Löslichkeiten wurden in der Weise bestimmt, dafs die fein gepulverten Salze mit Wasser bei 18° wenigstens eine Stunde lang geschüttelt wurden, worauf man den Ueberschufs des Salzes bei der gleichen Temperatur sich absetzen liefs, und die geklärte Flüssigkeit der Gewichtsanalyse (in den meisten Fällen einfach durch Abdampfen) unterwarf. Besondere Sorgfalt wurde noch auf die Feststellung des Hydratzustandes verwandt, in dem das mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehende feste Salz sich befand. Zur Controle der Ergebnisse überliefs man das Gemisch von Salzpulver und Lösung ein Vierteljahr hindurch sich selbst und wiederholte die Messung sodann. Hierbei ergab sich, dafs für einige sehr leicht lösliche Salze, wie für die Chlorate des Lithiums und Strontiums, der stabile Zustand bei 18° dem Anhydrid entspricht, mithin die ebenfalls bekannten Hydrate dauernd vermuthlich nur bei niedrigeren Temperaturen bestehen können; die meisten der untersuchten Salze treten aber neben ihrer Lösung bei 18° als stabile Hydrate auf. Aufser einer Tabelle, welche die gefundenen Löslichkeiten der Anhydride wiedergiebt, berechneten Mylius und Funk eine zweite Zusammenstellung der Löslichkeiten für die Hydrate, weil die Annahme, dafs die Salze auch in dieser Form gelöst werden, viel Wahrscheinlichkeit besitzt. Im Allgemeinen ist zu constatiren, dafs die Hydrate, die am leichtesten in ihrem Krystallwasser schmelzen, auch die gröfste Löslichkeit besitzen. Bei vielen Hydraten beträgt das freie Wasser in der Lösung weit weniger als das chemisch im Hydrat gebundene, so dafs die Lösungen eher als geschmolzene Hydrate erscheinen, deren Schmelztemperatur durch den darin gelösten Ueberschufs des Wassers auf 18° herabgesetzt ist. Die Uebersättigungserscheinungen und die damit wahrscheinlich im Zusammenhange

[1]) Ber. 30, 1716—1723.

stehende Möglichkeit einer Existenz von wasserreicheren Hydraten wurden an drei Beispielen (Magnesiumjodat, Zinkjodat und Calciumjodat) eingehender untersucht. Das Magnesiumjodat krystallisirt bei ruhiger Abscheidung aus einer warm gesättigten Lösung in Form des Hydrates $Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$ aus. Bei schnellem Eindampfen erhielten Mylius und Funk zunächst einen honigdicken Firnifs, welcher, ohne dafs Krystallisation erfolgt, bis zur glasartigen Beschaffenheit eintrocknen kann. Wird aber Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe hervorgerufen, so scheidet sich das bisher unbekannte Hydrat $Mg(JO_3)_2 + 10H_2O$ in Form durchsichtiger Pyramiden ab, die an der Luft schnell zu dem Hydrat mit $4H_2O$ verwittern. Das neue Hydrat hat eine wesentlich gröfsere Löslichkeit als das alte. Bei 50° enthält die gesättigte Lösung von $Mg(JO_3)_2 + 10H_2O$ 67,5 Proc. wasserfreies Salz, die von $Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$ aber nur 19,3 Proc. Modificationen von Magnesiumjodat mit noch geringerem Wassergehalt bilden sich als mikroskopische Niederschläge bei dem Ueberhitzen gesättigter Lösungen. Werden sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zusammengebracht, so erscheinen sie darin ebenso wie das Anhydrid unlöslich. Thatsächlich findet aber ein langsamer Uebergang in den hydratischen Zustand statt und nach einiger Zeit ist die vollständige Auflösung erfolgt. Derartige Verhältnisse machen es erklärlich, dafs die Löslichkeitsangaben verschiedener Beobachter für dasselbe Salz oft von einander abweichen können und dafs auf genaue Charakterisirung des Bodenkörpers bei den Bestimmungen stets grofser Werth zu legen ist. Beim Zinkjodat konnten wohl übersättigte Lösungen durch Vermischen von leicht löslichen Zinksalzen (wie Zinkchlorid) mit Natriumjodat erhalten werden, und die Existenz eines bisher nicht bekannten wasserreicheren Hydrats wurde dadurch wahrscheinlich. Die Darstellung dieses Hydrats gelang indessen nicht. Beim Calciumjodat sind sicher zwei Hydrate mit 6 und 1 H_2O bekannt, auch hier ist, wie beim Magnesiumjodat, das wasserärmere weniger löslich. Im Gegensatz zu den dort beobachteten Verhältnissen liegt aber hier der Umwandlungspunkt oberhalb 30°, so dafs bei 18° die Form $Ca(JO_3)_2 + 6H_2O$ die stabilere ist und somit nicht durch Verwitterung in das Monohydrat überzugehen sucht. *R.*

Wilder D. Bancroft. On ternary mixtures II [1]. — Verfasser zeigt zunächst, dafs, um aus zwei mit einander nicht mischbaren

[1]) J. physic. Chem. 1, 34—50.

Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Aether) durch Zusatz einer dritten, mit beiden mischbaren Flüssigkeit (z. B. Alkohol) ein homogenes Gemisch zu erhalten, die Mengen x und y der nicht mischbaren und die Menge z der dritten Flüssigkeit der Gleichung entsprechen müssen: $\frac{x^{\alpha} . y^{\beta}}{z^{\alpha + \beta}} = C$, wo α, β und C Constanten sind. Für den Fall, dafs die zwei Ausgangsflüssigkeiten eine geringe gegenseitige Löslichkeit besitzen, wird die Gleichung modificirt. Weiter entwickelt der Verfasser Formeln für die Löslichkeit eines Salzes in Wasser-Alkohol-Gemischen, und für die Löslichkeit eines Salzgemisches in Wasser. Für die erstere Löslichkeit gilt nach ihm die Formel $(x + A)\, y^n = C$, wo x die in einer gegebenen Menge Wasser enthaltene Menge Alkohol, y die in derselben Menge Wasser enthaltene Menge des Salzes, A und C Constanten sind. Die Richtigkeit der Formel wird an den von Bodländer ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen von Salzen in Gemischen von Wasser und Alkohol geprüft und es ergiebt sich in der That eine Uebereinstimmung, wobei aber zu bemerken ist, dafs der Verfasser die Constanten mit der Menge des Alkohols variiren läfst. Für die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser stellt der Verfasser die Formel auf: $(x + A)\,(y + B)^n = C$, wo x und y die in der Gewichtseinheit Wasser gelösten Salzmengen, A, B, n und C Constanten sind (die aber von der Temperatur abhängen; n ist übrigens in einem Intervall von 50° von der Temperatur unabhängig). Die Formeln wurden an den Löslichkeitsbestimmungen von Bodländer geprüft. Die vom Verfasser entwickelten Formeln sollen eine Folgerung des Massenwirkungsgesetzes sein. *Br.*

Ernest Taylor. Precipitation of Salts [1]). — Auf Anregung Bancroft's hat der Verfasser die Fällung von Salzen aus wässeriger Lösung durch Alkohol oder Aceton untersucht. Die Messungen erstrecken sich auf Kaliumchlorat, Natriumnitrat, Natriumchlorid und Bromkalium, Chlorkalium und Baryumchlorid. Die Resultate lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: das Verhalten solcher ternärer Gemische kann durch Gleichungen von der allgemeinen Form $(x + A)\, y^n = C$ und $(x + A)\,(y + B)^n = C$, in welchen n unabhängig von der Temperatur, aber mit dem Fällungsmittel veränderlich ist, dargestellt werden. Die Constanten A und B hängen von der Temperatur ab und jede ist für einen Bestandtheil des Gemisches charakteristisch; A ist Function von y, B Function von x. *Bs.*

---

[1]) J. physic. Chem. 1, 718—733.

Feste Lösungen.

E. D. Campbell. Ueber die Diffusion von Sulfiden durch Stahl[1]. — Früher hat Verfasser beobachtet, dafs Schwefeleisen rasch durch Stahl diffundirt, wenn letzterer auf helle Rothgluth erhitzt ist. Aus neueren Versuchen geht hervor, dafs reines Schwefeleisen nicht diffundirt, sondern nur Eisenoxysulfid (Fe_2OS). Dasselbe wurde durch Erhitzen von Schwefeleisen mit Magneteisen im Thontiegel gewonnen. Als geschmolzene dünnflüssige Masse diffundirt dieses Eisenoxysulfid rasch durch Thontiegel sowie durch hellroth glühenden Stahl, ohne im letzten Falle den Schwefelgehalt des Stahls zu ändern. Nur an den Endflächen des Stahlblocks beobachtet man einen sehr schwefelhaltigen Beschlag von Eisenoxyd. Bohrt man in einen Stahlblock zwei Löcher, von denen das eine mit Eisenoxysulfid, das andere mit Asbest gefüllt ist, so wandert bei Rothgluth das Eisenoxysulfid aus der einen Oeffnung in die andere. Halbschwefelkupfer an sich diffundirt nicht durch rothglühenden Stahl, wohl aber, wenn es in Eisenoxysulfid gelöst wird. *Tr.*

H. Ambronn und M. Le Blanc. Einige Beiträge zur Kenntnifs isomorpher Mischkrystalle[2] (II. Mittheilung). — Armbronn und Le Blanc hatten früher[3] einige Beobachtungen mitgetheilt, die sie zu dem Schlusse führten, dafs es sich bei isomorphen Mischungen nicht um molekulare Durchdringung, sondern um ein gröberes Gemenge handle. Von F. W. Küster[4] und R. Brauns[5] waren diese Behauptungen angegriffen worden und Ambronn und Le Blanc versuchen nun in der vorliegenden Abhandlung, diese Einwände zurückzuweisen, indem sie dazu auch die Ergebnisse einer Anzahl neuerer Versuche über die Brechungsverhältnisse von isomorphen Mischkrystallen anführen. Ein näheres Eingehen auf die Polemiken wäre ohne detaillirte Referirung des Für und Wider nicht gut möglich. *R.*

G. Tammann. Ueber die Dampfspannung von Hydraten, welche beim Verwittern durchsichtig bleiben[6]. — Der Dissociationsdruck eines aus drei Phasen und zwei Molekülgattungen bestehenden Systems ist nur abhängig von der Temperatur, unabhängig jedoch von den Mengenverhältnissen der Phasen. Ein

[1]) Amer. Chem. J. **18**, 707—719; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 17—18. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 121—131. — [3]) Daselbst **16**, 179; Sächs. Ber. math.-phys. Cl. 1894, S. 173—184. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 525. — [5]) N. Jahrb. f. Min. 1896, S. 128. — [6]) Ann. Phys. **63**, 16—22.

solches System bildet z. B. ein Hydrat, das mit dem Anhydrid (oder einem wasserärmeren Hydrat) und mit Wasserdampf im Gleichgewicht steht. Tammann weist nun auf eine Anzahl eigenthümlicher Hydrate hin, bei denen anscheinend andere Verhältnisse vorliegen. Wenn nämlich die gewöhnlichen Hydrate theilweise ihr Wasser verlieren, so werden aus dem Krystallgefüge einzelne Bausteine herausgenommen, die krystallinische Continuität wird gestört und das Hydrat wird beim Verwittern undurchsichtig. Bei den Zeolithen jedoch scheint nach dem Austreten des Wassers das übrig bleibende Anhydrid sich zu einem neuen, selbständigen Krystallgefüge zusammenzuschliefsen, das dann wieder ein gleichmäfsiges und darum durchsichtiges Ganzes — also eine einzige feste Phase — bildet. Diese Systeme enthalten mithin eine Phase zu wenig und ihr Dampfdruck mufs aufser von der Temperatur noch von dem Mengenverhältnifs beider Molekülgattungen abhängen. Stellt man die Dampfdrucke eines trübe werdenden Salzes und eines klar bleibenden Salzhydrates also in Abhängigkeit von der Menge Wasser in der festen Phase dar, so ergiebt sich im ersten Falle eine gerade Linie, im zweiten aber eine Curve. Tammann führte einige diesbezügliche Messungen mit Zeolithen aus und zwar mit dem Chabasit, $(CaNa_2)O$, Al_2O_3, $4SiO_2 + 6H_2O$, Desmin, CaO, Al_2O_3, $6SiO_2 + 6H_2O$, Heulandit, CaO, Al_2O_3, $6SiO_2 + 5H_2O$. Um gleichmäfsige Ausgangswassergehalte zu erzielen, wurden die Chabasitstücken 10 Tage über Wasser aufgehängt, die Heulandit- und Desminstücken 5 Tage in Wasser gelegt, abgetrocknet und 20 Tage über 1 proc. Schwefelsäure aufbewahrt. Die Versuche führte Tammann nach dem Vorgange von van Bemmelen so aus, dafs er die Salze in Glaseimerchen über Schwefelsäure verschiedener Concentrationen im Exsiccator aufhing, bis Gleichgewicht eintrat, was gewöhnlich nach 1 bis 5 Tagen der Fall war. Die Temperatur wurde während dieser Zeit durch Aufbewahren in einem mit Filz ausgelegten Kasten constant gehalten. Den Gesammtwassergehalt ermittelte Tammann durch Glühen bis zum constanten Gewicht; die zugehörigen Dampfspannungen der Schwefelsäure aus den Regnault-schen Tabellen. Die erhaltenen Curven entsprechen dem erwarteten Verlauf vollkommen. Interessant war besonders die Frage, ob die Dampfspannung der ganz gewässerten Zeolithe mit der ihrer gesättigten Lösungen zusammenfällt. Leider liefs sich dies in den erwähnten Fällen nicht entscheiden, weil in der Nähe dieses Grenzwerthes die Curven zu steil verlaufen, um eine einigermafsen sichere Extrapolirung zu gestatten. Das Magnesiumplatin-

cyanür war jedoch zum Studium dieser Verhältnisse sehr geeignet. Ein Krystall von $MgPtCy_4$ zerfliefst über einer Lösung, die verdünnter ist, als der Sättigung entspricht, und verliert Wasser über einer concentrirteren. Die unter einer gesättigten Lösung auswachsenden Krystalle von $MgPtCy_4$ besitzen also die Dampfspannung der Lösung. Beim Eindampfen einer verdünnten Lösung dieses Salzes nimmt in Folge dessen die Dampfspannung stetig ab, bis die Lösung gesättigt ist, um dann bis zum vollständigen Abdampfen constant zu bleiben. Sie geht darauf bis zum Drucke von 7 mm herunter, und nachdem beginnt die Entwässerung der Krystalle. In den erwähnten Zeolithen glaubt Tammann endlich ein geeignetes Material für semipermeable Wände gefunden zu haben. Die Niederschlagsmembranen auf einer Thonunterlage waren bisher immer noch zu wenig haltbar. Die Zeolithe erfüllen die Bedingung aber hinreichend und haben dabei doch den Vorzug, die Dampfspannung einer jeden Lösung beliebiger Concentration anzunehmen. *R.*

H. Baron Buxhoevden u. G. Tammann. Die Hydrate des Magnesiumplatincyanürs und deren Löslichkeit [1]. — Werden die schönen rothen Krystalle von Magnesiumplatincyanür unter ihrer schwach gelblich gefärbten gesättigten Lösung erwärmt, so wandeln sich bei 45,5° die rothen Krystalle in lange gelbe Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer um, bei 46,5° bilden sich neben den rothen und gelben Krystallen noch hellgrüne, in welche mit der Zeit die anderen sich umwandeln. Schneller wird diese Umwandlung durch Temperatursteigerung erreicht. Bei 87° verwandeln sich die hellgrünen Krystalle langsam in weifse, bei 98° erst verschwinden die hellgrünen rasch. Es entstehen also innerhalb der Grade 20 bis 100° unter den gesättigten Lösungen des Magnesiumplatincyanürs vier verschiedene Arten von Hydraten, die sich durch ihre lebhafte Färbung unterscheiden. Für die Krystalle, die sich aus der gesättigten Lösung zwischen 0 bis 40° ausscheiden, war die Zusammensetzung eine wechselnde zwischen ca. $MgPtCN_4 + 6{,}9\,H_2O$ und $6{,}6\,H_2O$, je niedriger die Temperatur, um so gröfser ist der Wassergehalt, trotzdem waren die Krystalle vollkommen durchsichtig, also homogen. Die ausführliche Abhandlung enthält noch nähere Untersuchungen über die verschiedenen Hydrate und Bestimmung der Löslichkeitscurven der Hydrate. *Tr.*

F. Rinne. Chabasit mit Krystallwasser, Krystallschwefelkohlenstoff, Krystallkohlensäure, Krystallalkohol u. s. w. [2]. —

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 15, 319—327. — [2] N. Jahrb. f. Min. 97, II, 28—37.

Zeolithe können nach dem Entwässern nicht nur Wasser wieder absorbiren, sondern nehmen auch, wie Friedel zeigte, in diesem Zustande grofse Mengen anderer Substanzen, z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol auf. Der Verfasser versuchte nun die Frage zu lösen, ob solche Absorptionen durch theilweise entwässerte Zeolithe auf einer mechanischen Verdichtung der absorbirten Stoffe auf der Oberfläche des Zeolithrestes oder auf einer molekularen Durchdringung der beiden Körper beruhen. Zur Entscheidung dieser Frage erwiesen sich optische Bestimmungen als geeignet, denn bei nur oberflächlicher Verdichtung können sich die optischen Verhältnisse nicht ändern, während beim Eindringen der aufgenommenen Substanz in den molekularen Aufbau das Gegentheil zu erwarten ist. Zur Untersuchung gelangte Chabasit von Oberstein und es zeigte sich, dafs hier die absorbirten Körper mit dem entwässerten Silicat in molekularen Verband treten. Als der Chabasit bis zu einem bestimmten Grade entwässert und dann in Schwefelkohlenstoff gelegt wurde, erlangte er hierin nach einer Stunde eine sehr hohe, sich weiterhin nicht mehr ändernde Doppelbrechung, sowie mehrere andere optische Veränderungen. Der Verfasser nimmt an, dafs hier Chabasit mit Krystallwasser und Krystallschwefelkohlenstoff vorlag, zu dessen Bildung ziemlich viel Wasser aus dem ursprünglichen Silicat ausgetrieben werden mufs. Beim Erhitzen an der Luft kehrte die Substanz unter Gasentwickelung in den Zustand wieder zurück, in dem sie sich nach dem ersten Erhitzen befand und nahm auch wieder aus der Luft Wasser auf. Das entweichende Gas war nicht Schwefelkohlenstoff, sondern Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, die wahrscheinlich durch Wechselwirkung zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff entstanden waren. Auf ähnlichem Wege untersuchte der Verfasser die Verhältnisse bei der Absorption von Kohlensäure, Alkohol, Chloroform, Benzol und Anilin und kam zu demselben Resultate. Schwefelkohlenstoff, Alkohol u. s. w. scheinen also in Zeolithen dieselbe Rolle zu spielen, wie Wasser. Die Frage, welche Rolle dies sei, ob hier eine chemische Vereinigung im Sinne der Valenzlehre, ob Molekularverbindung oder physikalische Verknüpfung anzunehmen ist, diese Frage läfst der Verfasser offen. *Br.*

G. Bruni. Ueber Kryohydrate[1]. — Bruni stellte auf kryoskopischem Wege die kryohydratischen Punkte für eine Anzahl wässeriger Salzlösungen fest. Er fand für

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 537—561.

Kaliumsulfat . . . . 1,55°
Zinksulfat . . . . 6,4°
Doppelsalz: $ZnSO_4$, K_2SO_4, $6H_2O$ . . . . 1,0°
„ $ZnSO_4$, K_2SO_4, $6H_2O$ mit Ueberschufs von K_2SO_4 . . . 1,7°
„ $ZnSO_4$, K_2SO_4, $6H_2O$ „ „ „ $ZnSO_4$ . . . 6,6°

Das Kryohydrat des reinen Doppelsalzes enthielt 9,8 Thle. wasserfreien Salzes auf 100 Thle. Wasser, dasjenige des reinen Kaliumsulfates 7,4, dasjenige des Zinksulfates 43,5 Thle. wasserfreien Salzes. Um die Abhängigkeit der kryohydratischen Temperatur von dem Mischungsverhältnifs eines isomorphen Salzgemisches zu studiren, untersuchte Bruni die Gemische von Magnesiumsulfat und Zinksulfat in wässeriger Lösung. Er fand folgende kryohydratische Temperaturen für die dabei verzeichneten Procentgehalte des Gemisches an $MgSO_4$:

Proc. $MgSO_4$	100	69,5	58,8	37,5	19,6	0,0
Kryoh. Temperatur	—5,2	—5,5	—5,5	—6,0	—6,2	—6,4

Die kryohydratische Temperatur ändert sich demnach stetig mit dem Mischungsverhältnifs. Auch solche Salzpaare, die keine isomorphen Mischungen bilden, zog Bruni in das Bereich seiner Messungen hinein. Er erhielt folgende Zahlen:

Componenten	Kryohydrat. Temperatur	Concentration d. Kryohydrates an KCl	KNO₃	K₂SO₄
KCl	—10,8	24,9	—	—
KNO_3	— 2,85	—	12,6	—
K_2SO_4	— 1,55	—	—	7,4
KCl + KNO_3	—11,5	24,5	4,5	—
KCl + K_2SO_4	—10,9	24,2	—	1,4
KNO_3 + K_2SO_4	— 3,3	—	9,1	5,2
KCl_1 + KNO_3 + K_2SO_4 . .	—11,55	24,5	4,5	1,3

Wie man sieht, liegen die Kryohydrate der Gemische stets tiefer als die der einzelnen Componenten. Am tiefsten liegt daher auch das Kryohydrat einer Lösung, welche alle drei Salze neben einander enthält. *R.*

C. Ciamician und F. Garelli. Ueber feste Lösungen und überflüssige Bemerkungen, eine Antwort an Herrn Bodländer [1]). — Die Versuchsergebnisse über die Gefrierpunktserniedrigungen von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 134—135; vergl. auch Gazz. chim. ital. 27, I, 247.

Salicylsäure in Benzoësäure, die Ciamician und Garelli veröffentlicht hatten [1]), waren von Bodländer [2]) einer Kritik und theilweisen Neuberechnung unterzogen worden. Vor allem hatte Bodländer dabei hervorgehoben, dafs im Falle abnormer Gefrierpunktserniedrigungen immer erst festgestellt werden mufs, ob dieselbe durch Ausscheidung einer festen Lösung oder durch das Vorhandensein von Molekularaggregaten bedingt wird. Ciamician und Garelli erklären, dafs sie selbst bereits früher auf dasselbe hingewiesen hatten. Die Neuberechnung der Salicylsäurebenzoësäureversuche, die Bodländer ausführte, hat nach Ciamician und Garelli deshalb keinen grofsen Werth, weil die Versuchsergebnisse zu wenig sicher sind. Auch ist das von Bodländer erhaltene Resultat mit dem von ihnen in einfacherer Weise erhaltenen Schlusse identisch, dafs trotz der geringen krystallographischen Verwandtschaft zwischen Salicylsäure und Benzoësäure dennoch die Bildung einer festen Lösung vorliegt. Die Verhältnisse bei Benzolphenollösungen hatten Garelli und Ciamician nicht mit Sicherheit zu deuten vermocht. Sie halten die von Bodländer geäufserte Hypothese für ebensowenig begründet wie ihre eigene. *R.*

E. Beckmann. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen [3]). *1. Zur Kenntnifs fester Lösungen.* — Wenn eine Substanz bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode zu hohe Molekulargewichte ergiebt, so liegen die beiden Möglichkeiten vor, dafs entweder die Substanz in der Lösung Doppelmoleküle bildet, oder dafs sie mit dem Lösungsmittel unter Bildung einer festen Lösung auskrystallisirt. Um in einigen besonders interessanten Fällen zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, führte Beckmann eine Reihe von Messungen nach der van Bijlert'schen Methode des dritten Körpers aus. Als dritter Körper diente Bromoform, das, wie ein besonderer Vorversuch zeigte, in dem durchweg als Lösungsmittel benutzten Benzol sich kryoskopisch normal verhält. Die Messungen ergaben, dafs beim Eisessig, bei Benzoësäure und α-Benzaldoxim die zu hohen Molekulargewichte in einer Association dieser Stoffe begründet sind und dafs feste Lösungen nicht entstehen. Das Thiophen hingegen bildet mit Benzol eine feste Lösung, wie van Bijlert bereits vermuthete, ohne jedoch den sicheren Nachweis bringen zu können, da das von ihm als dritter Körper

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 113. — [2]) Daselbst, S. 378. — [3]) Daselbst 22, 609—618.

benutzte Jod hierzu ungeeignet war. Das Thiophen erstarrt für sich allein zwar erst bei sehr tiefer Temperatur, mit Benzol zusammen krystallisirt es aber leicht bei der Gefriertemperatur des letzteren aus. Es ist deshalb unmöglich, Benzol durch Umkrystallisiren von Thiophen zu befreien, während Toluol, das nicht mit Benzol feste Lösungen bildet, leicht auf diese Weise entfernt werden kann. Die bei verschiedenen Thiophenconcentrationen für das letztere erhaltenen Molekulargewichte waren übrigens constant, was darauf hinweist, dafs das Thiophen in der festen und in der flüssigen Lösung die gleiche Molekulargröfse besitzt. Von Beckmann und Stock war früher eine Formel aufgestellt, welche unter diesen Umständen das normale Molekulargewicht zu berechnen gestattet. Diese Formel konnte auch in diesem Falle mit gutem Erfolge benutzt werden. *2. Molekulargewicht des Selens.* Aus den Dampfdichtebestimmungen von Deville und Troost wurden für das Molekulargewicht des Selens zu hohe Werthe berechnet, die eine Association wie beim Schwefel wahrscheinlich machten. Einer Bestimmung des Molekulargewichtes in Lösungen stand bisher die stets nur geringe Löslichkeit des Selens im Wege. Im Phosphor fand Beckmann schliefslich ein geeignetes Lösungsmittel, indem dieser in geschmolzenem Zustande Selen aufnimmt, ohne chemische Umsetzungen mit demselben einzugehen. Die Löslichkeit beträgt freilich auch hier nur etwa 1 Proc., doch sind die verursachten Schmelzpunktsdepressionen in Folge der hohen molekularen Constante des Phosphors dennoch grofs genug. Die Messungen ergaben in guter Uebereinstimmung für das Selenmolekül die Formel Se_8, also den gleichen Associationsgrad wie beim Schwefel. *3. Notiz über den Abschlufs der Luftfeuchtigkeit bei der Gefriermethode.* Beckmann beschreibt eine einfache Vorrichtung zur luftdichten Einführung des Rührers in das Gefriergefäfs, die im Wesentlichen durch einen Quecksilberabschlufs erreicht wird. *R.*

V. Rothmund. Ueber den Umwandlungspunkt einer festen Lösung[1]. — Rothmund studirt die Umwandlung einer festen Substanz in eine andere Modification, indem er die Aenderung untersucht, welche der Umwandlungspunkt der Substanz durch isomorphe Beimengungen erleidet. Er giebt zunächst eine theoretische Entwickelung, in welcher die Aenderung der Umwandlungstemperatur der Erhöhung des Siedepunktes und der Gefrierpunktserniedrigung an die Seite gestellt wird. Ganz analog gilt auch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 705—720.

hier für die Temperaturänderung die Formel $t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(c_2 - c_1)$, wo Q die Umwandlungswärme bezeichnet, und für die molekulare Aenderung der Umwandlungstemperatur die van't Hoff'sche Beziehung $K = 0{,}02 \frac{T^2}{Q}$. Mit Rücksicht auf den vorliegenden nächsten Zweck, eine etwaige Aenderung in der Molekulargröfse des gelösten Stoffes bei der Umwandlung des Lösungsmittels nachzuweisen, formt Rothmund die obige Beziehung noch um in die Gleichung: $t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(c_2 - kc_2^n)$, wo k die Gleichgewichtsconstante bedeutet in der Beziehung des Nernst'schen Vertheilungssatzes: $\frac{c_1}{c_2^n} = k$ für die Concentrationen der gelösten Substanz vor (c_1) und nach (c_2) der Umwandlung des Lösungsmittels. Wenn $n = 1$, d. h. wenn die Molekulargröfse in beiden Fällen die gleiche bleibt, so wird die Gleichung: $t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(1 - k)c_2$, d. h. dann besteht directe Proportionalität zwischen ($t_0 - t_1$) und c_2; wenn aber n nicht $= 1$, so besteht dieselbe nicht. Ohne nähere Kenntnifs der einzelnen Gröfsen (Q, k, T) können wir also aus dem Vorhandensein einer linearen Beziehung zwischen ($t_0 - t_1$) und c_2 auf die Gleichheit des Molekulargewichtes in beiden Lösungen schliefsen. Die experimentellen Messungen führte Rothmund am Tetrabromkohlenstoff aus, der bei 46,91° aus einer regulär krystallisirenden in eine doppelbrechende Modification übergeht, was unter dem Polarisationsmikroskop sehr scharf zu verfolgen ist. Auch die dilatometrische Methode ergiebt eine nahezu gleiche Umwandlungstemperatur. Weitaus am elegantesten und genauesten ist die Hittorf'sche Methode der Abkühlung, die auch Rothmund benutzte. Er liefs die über den Umwandlungspunkt erhitzte Substanz sich langsam abkühlen und verfolgte den Gang der Temperaturänderung, der in der Nähe des Umwandlungspunktes in Folge der frei werdenden Umwandlungswärme eine merkliche Unstetigkeit erleidet. Die zugesetzte Substanz war in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff. Um eine isomorphe Mischung herzustellen, wurden die beiden Stoffe in Alkohol in bestimmtem Verhältnifs gelöst und durch Einschütten in Wasser zum Ausfallen gebracht. Ein Theil des Chlorkohlenstoffs ging dabei freilich ins Wasser über oder verflüchtigte sich, doch konnte leicht eine diesbezügliche Correction an den Resultaten angebracht werden. Das Ergebnifs der Messungen war,

dafs die vermuthete Proportionalität zwischen $(t_0 - t_1)$ und c_2 in der That vorhanden ist, und dafs folglich das Molekulargewicht des gelösten Tetrachlorkohlenstoffs das gleiche ist in der monoklinen und in der regulären Modification des Tetrabromkohlenstoffs. Wie bereits von van 't Hoff hervorgehoben wurde, kann nun kaum ein Zweifel bestehen, dafs das Lösungsmittel und die isomorph beigemischte Substanz gleiche Molekularstructur und folglich auch gleiches Molekulargewicht besitzen. Daher kann man aus den Molekulargewichten des Tetrachlorkohlenstoffs mit grofser Wahrscheinlichkeit den Schlufs ziehen, dafs auch der Tetrabromkohlenstoff in beiden Modificationen gleiche Molekulargröfse aufweist. Dies Ergebnifs steht mit der sehr weit verbreiteten Annahme, nach welcher die Polymorphie stets auf einer Polymerie beruht, in directem Widerspruch. Zur Unterstützung seiner Anschauung kann Rothmund freilich eine ganze Anzahl anderer neuerer Forschungen heranziehen, die zu analogen Resultaten geführt haben. *R.*

A. Fock. Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen und die Gröfse des Krystallmoleküls [1]. — Auf Grund der van 't Hoff-schen Theorie der festen Lösungen und des Vertheilungssatzes versucht Fock Aufschlüsse über die Gröfse der Krystallmoleküle zu erlangen. Wenn in der wässerigen Lösung zweier Salze und in der auskrystallisirenden festen Lösung die Moleküle gleiche Gröfse besitzen, so mufs zwischen den Concentrationen c der Salze in wässeriger Lösung und x in fester Lösung die Beziehung bestehen $\frac{c}{x} = \text{const.}$ Enthalten die Molekularcomplexe im festen Zustande aber n Flüssigkeitsmoleküle, so müfste gelten $\frac{c}{x^n} = \text{const.}$ Da ferner in der Flüssigkeit der Bruchtheil γ der c Moleküle dissociirt ist, so kommt hier nach Roozeboom nur der nicht dissociirte Antheil $c(1-\gamma)$ in Frage, so dafs in den Formeln statt c stets $c(1-\gamma)$ einzusetzen ist. Roozeboom, Nernst und Andere (früher auch Fock) haben mit diesen Formeln gerechnet und das Resultat nahezu bestätigt gefunden, dafs die Krystallmoleküle ungefähr ebenso grofs sind, wie die Salzmoleküle in wässeriger Lösung. Geringe Abweichungen der Versuchsergebnisse von den theoretischen Forderungen wurden von Nernst z. B. durch eine theilweise Bildung von Doppelmolekülen im Krystall erklärt. Fock ist nun der Ansicht, dafs bei Berechnung

[1]) Zeitschr. Kryst. 28, 337—413.

des Gleichgewichtszustandes nicht allein der nicht dissociirte, sondern auch der dissociirte Antheil des in wässeriger Lösung befindlichen Salzes mafsgebend ist, oder dafs, mit anderen Worten, die Dissociation des Salzes in fester Lösung nicht — wie dies bisher stillschweigend stets geschah — einfach vernachlässigt werden darf. Fock stellt die Gleichgewichtsbestimmung auf

$$\frac{c[1+\gamma(\sqrt{x}-1)]}{x} = \text{const.},$$

welche den mathematischen Ausdruck seiner Anschauungsweise enthält. An etwa 20 Salzpaaren prüfte er diese Formel und fand sie durch das Experiment gut bestätigt, besser auf jeden Fall, als die einfachere von Roozeboom und Nernst. Den Dissociationsgrad γ nimmt er dabei freilich für alle Salze als gleich und in gleicher Weise mit der Concentration veränderlich an, was vielleicht eine etwas kühnere Vernachlässigung sein dürfte, als die von ihm gerügte. Das Nernst'sche Löslichkeitsgesetz zieht ebenfalls nur den nicht dissociirten Antheil des gelösten Salzes in Betracht und sieht von der elektrolytischen Dissociation der festen Salze ganz ab, ist daher nach Fock's Ansicht principiell falsch. Ebensowenig hält er es für zulässig, Ausnahmen von diesem Gesetz, wie z. B. die Löslichkeitsvermehrung des $Pb(NO_3)_2$ durch KNO_3, durch die Bildung von Doppelmolekülen zu erklären. Sie beweisen vielmehr die Unzulänglichkeit des Gesetzes, das in den bisher vorliegenden Fällen freilich stets sehr angenähert zutrifft. Die von Roozeboom entwickelten Principien für die Bestimmung der Molekulargröfse krystallisirter Körper „erleiden also eine erhebliche Umgestaltung“. Das eigentliche Fundament der Methode bildet jetzt das Gesetz der chemischen Massenwirkung (nach Ansicht von Fock wenigstens). Das früher (nach den alten Formeln) gefundene Resultat, dafs auch die Krystallmoleküle wesentlich von derselben Art sind wie die Moleküle eines Salzes in wässeriger Lösung, bleibt bestehen. Fock benutzt dies Ergebnifs weiter, um zwischen den krystallographischen Theorien von Bravais und von Sohncke zu Gunsten der letzteren zu entscheiden. *R.*

W. Stortenbecker. Ueber die Löslichkeit von hydratirten Mischkrystallen II [1]). — Stortenbecker konnte die im ersten Theile seiner Arbeit [2]) über die Zusammensetzung der Mischkrystalle und ihrer Lösungen ausgesprochenen Ansichten in diesem zweiten Theile durchaus bestätigen durch eingehende Unter-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 60—71. — [2]) Daselbst 17, 643.

suchung des Salzpaares Zinksulfat — Kupfersulfat. Von Retgers[1]) war bereits festgestellt, daſs die beiden Salze drei verschiedene Arten von Mischkrystallen bilden können: 1. rhombische, dem reinen Zinksulfat vollkommen ähnliche, farblose Säulen, 2. monokline, blaſsblaue Pseudorhomboëder, 3. trikline, dem reinen Kupfersulfat ganz ähnliche, dunkelblaue Krystalle. Stortenbecker stellte sich vor allem die Aufgabe, zu ermitteln, unter welchen Concentrationsbedingungen gemischte Salzlösungen die eine oder die andere Krystallsorte ausscheiden können. Es wurden dazu Lösungen von verschiedener Zusammensetzung bereitet, bis zur Krystallisation eingedampft und darauf im Wasserbade bei constanter Temperatur zur Herstellung vollständigen Gleichgewichtes geschüttelt. Die Analyse der Krystalle und der Mutterlaugen führte Stortenbecker durch elektrolytische Abscheidung der Metalle aus. Die erhaltenen Resultate waren im Wesentlichen folgende: 1. Aus Lösungen vom Gehalte 21,5 bis 100 Proc.-Mol. Kupfer scheiden sich zuerst trikline Krystalle aus, von 82,8 bis 100 Proc.-Mol. Cu. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren liefern dieselben fast reines $CuSO_4 . 5 H_2O$. Beim weiteren Verdunsten verschwinden die noch vorhandenen triklinen Krystalle gänzlich oder theilweise — je nach ihrer Menge — und gehen in Pseudorhomboëder über. Ist diese Umsetzung vollendet, so verhält sich die Lösung wie sub 2. 2. Lösungen von 8,4 bis 21,5 Proc.-Mol. Cu geben Pseudorhomboëder, deren Zusammensetzung nur wenig von derjenigen der Lösung abweicht (14,9 bis 31,9 Proc.-Mol. Cu). Bei weiterem Wasserverluste werden Lösung und Krystalle immer kupferärmer und trocknen schlieſslich zu einem Gemisch von rhombischen und monoklinen Mischkrystallen ein. 3. Lösungen von 0 bis 8,4 Proc.-Mol. Cu liefern rhombische Mischkrystalle (von 0 bis 1,97 Proc.-Mol. Cu), aus denen durch Umkrystallisiren wieder fast reines Zinkvitriol gewonnen werden kann. Bei fortgesetztem Eindampfen trocknen die Lösungen ein wie 2. Stortenbecker erörtert im Anschluſs hieran die Frage, wieso früher häufig Doppelverbindungen nach einfachen Molekularverhältnissen da beobachtet worden sind, wo es gar keine giebt. Einestheils erklärt sich dies aus den oft ungenügenden Beobachtungen, andererseits daraus, daſs manche Formen der Mischkrystalle (hier z. B. der rhombischen) lange Zeit gänzlich übersehen wurden und somit eine willkürliche Deutung der Analysenresultate möglich war. *R.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 571.

Walter Würfel. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an krystallisirten Substanzen [1]). — Wenn man von der van't Hoff-schen Anschauung ausgeht, dafs isomorphe Mischkrystalle als feste Lösungen aufzufassen sind, auf die die Gesetze der flüssigen Lösungen anwendbar sind, läfst sich der Nernst'sche Vertheilungssatz zur Feststellung benutzen, welche Gröfse die Krystallmoleküle in Bezug auf die in den flüssigen Lösungen vorhandenen, meist einfachen Moleküle besitzen. Ist c_1 die Concentration einer Substanz in der flüssigen gesättigten Lösung eines Mischkrystalles und x_1 ihre Concentration in dem Krystalle, so ist $\frac{c_1}{x_1} = \text{constant}$, wenn die Krystallmoleküle eben so grofs sind, wie die in der Flüssigkeit vorhandenen und $\frac{c_1^n}{x_1} = \text{constant}$, wenn die Krystallmoleküle n-mal so grofs sind, als die in der flüssigen Lösung vorhandenen. Experimentell hat der Verfasser die Löslichkeit der vollkommen isomorphen Mischkrystalle von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol in einem Gemisch aus Alkohol und Wasser untersucht. Dafs die beiden Substanzen isomorph seien, schlofs er daraus, dafs die Schmelzpunkte der Gemische nahezu eine lineare Function der Schmelzpunkte der Componenten sind, was nach F. W. Küster für isomorphe Substanzen charakteristisch ist. Die Löslichkeit führte zu dem Schlusse, dafs beide Substanzen in den Mischkrystallen eine doppelt so grofse Formel besitzen, wie in den flüssigen Lösungen, dafs ihnen im festen Zustande also die Formel $(C_6H_4Cl_2)_2$ und $(C_6H_4Br)_2$ zukommt. Diesen Schlufs fand der Verfasser auch durch die Löslichkeitserniedrigung bestätigt, die jede Substanz durch die Mischung mit der anderen erleidet. Versuche mit Trichlorphenol und Tribromphenol ergaben, dafs diese Stoffe aus ihren Lösungen in Gemischen aus Wasser und Methylalkohol nicht völlig isomorph krystallisiren, sondern isodimorph, so dafs die Mischungsreihe nicht vollständig ist. Beide Stoffe haben das den einfachen Formeln $C_6H_3Cl_3O$ und $C_6H_3Br_3O$ entsprechende Molekulargewicht auch in den Krystallen. β-Naphtol und Naphtalin bilden aus essigsaurer Lösung wahrscheinlich keine Mischkrystalle; ihre Molekulargröfsen konnten also nicht festgestellt werden. *Bdl.*

H. Rodewald. Thermodynamik der Quellung mit specieller Anwendung auf die Stärke und deren Molekulargewichtsbestimmung [2]). — Der Verfasser unterscheidet streng zwischen Quellungs-

[1]) Inaug.-Diss. Marburg 1896. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 193—218.

wärme und Benetzungswärme, da beide durchaus verschiedener Natur sind. Stärke quillt bei Benetzung mit Wasser, wird aber von Petroleumäther z. B. nur benetzt. Die Quellungswärme der Stärke ist stark vom Wassergehalt abhängig; die Messung derselben findet in einem Eiscalorimeter statt, und ergiebt im Maximum 23,57 Cal. für 1 g lufttrockener Stärke. Die mit Petroleumäther erhaltenen Wärmetönungen sind mehr als 500 Mal kleiner wie die Quellungswärmen. Ferner wird bestimmt: 1. die Volumcontraction beim Quellen der Stärke als Function vom Wassergehalt; 2. die Wasserdampfspannung der Stärke; 3. das Molekulargewicht, das sich für die gequollene Masse zu 4370, also etwa das Siebenundzwanzigfache der Formel $C_6H_{10}O_5$ ergiebt; schliefslich noch 4. der Ausdehnungscoëfficient der gequollenen Stärke, und 5. der Druck, mit welchem das Wasser angezogen wird. Dieser ist für die als trocken bezeichnete Stärke 2073 kg pro Quadratcentimeter. *Bs.*

M. Lachaud. Phénomènes d'entraînement par les bases [1]. — Nachdem der Verfasser schon früher [2]) über Adsorptionserscheinungen durch Thierkohle und Ackererde berichtet hatte, erwähnt er in dieser Abhandlung, dafs bereits Chevreul auf gleiche Adsorptionserscheinungen bei der Einwirkung von Barytwasser auf Bleiglätte aufmerksam gemacht hat. Dieselben Adsorptionen wurden beobachtet beim Zusammenbringen von Erdalkalicarbonaten oder von Metalloxyden (Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Bleioxyd) mit Dextrinlösungen. Die festen Körper adsorbiren Dextrin aus der Lösung, während gleichzeitig ein Theil der ausfallenden Körper sich auflöst. *Hz.*

J. Walker u. J. R. Appleyard. Absorption von verdünnten Säuren durch Seide [3]. — Beim Färben von Seide mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung stellt sich allmählich in der Vertheilung des Farbstoffs ein Gleichgewichtszustand her, der von der anfänglichen Vertheilung unabhängig ist. Das Färbevermögen von Pikrinsäure gegen Seide bei Verwendung anderer Lösungsmittel als Wasser scheint in Beziehung zu der Dissociationskraft des Lösungsmittels zu stehen. Aus einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff nimmt Seide keinen Farbstoff auf; dagegen wird mehr Pikrinsäure aus Aether- oder Acetonlösungen und sehr viel aus alkoholischer Lösung aufgenommen. Bei gleicher Färbung der Seide stehen die Concentrationen der Lösungen von

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 1105—1108. — [2]) Compt. rend. 122, 1328. — [3]) Chem. Soc. J. 69/70, 1334—1349.

Pikrinsäure in Wasser und Alkohol in etwa dem gleichen Verhältnisse wie die Löslichkeit der Säure in den beiden Lösungsmitteln. Bezüglich der Absorbirbarkeit organischer Säuren lassen sich zwei Classen von Säuren genau unterscheiden, und zwar die stark absorbirbaren aromatischen Säuren und die schwach absorbirbaren nicht aromatischen Säuren. In beiden Reihen scheint die Absorbirbarkeit mit der Stärke der Säuren im Zusammenhange zu stehen. Während Calciumbenzoat die Absorbirbarkeit der Benzoësäure vermindert, thut dies Natriumbenzoat nicht. Wenn der Färbevorgang eine rein chemische Anlagerung des Farbstoffes an die Faser ist, so mufs nach dem Gesetz der Massenwirkung bei einer bestimmten Temperatur die dem Gleichgewicht entsprechende Concentration der Farbstofflösung unabhängig sein von der Menge des zu färbenden, festen Materials. Während dies bei der Einwirkung von wässeriger Pikrinsäurelösung auf Diphenylamin zutrifft, ist dies bei den Vorgängen des gewöhnlichen Färbens nicht der Fall. Bei letzteren Vorgängen müssen also noch andere Momente in Betracht kommen. *Sd.*

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields. Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz [1]. — Die Verfasser bereiteten das Platinschwarz durch Reduction verdünnter 5 proc., mit Natriumcarbonat neutralisirter Platinchlorwasserstofflösung mit ebenso verdünnter Natriumformiatlösung. Das schwarze, feinpulverige, anscheinend trockene Präparat hält hartnäckig Wasser zurück und giebt dasselbe vollständig erst etwas über 400° ab, wobei es schon in Platinschwamm übergeht. Die Dichte desselben ermittelten sie zu 21,6 $^{25^0}/_{25^0}$ oder rund 21. Das Platinschwarz nimmt nun an der Luft Sauerstoff und etwas Kohlensäure auf. Die im Vacuum bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Gasmengen wurden bestimmt, und es stellte sich heraus, dafs zuerst Kohlensäure bis zu einer Temperatur von 200° bis zu 14 Volumen (bezogen auf $Pt = 1$) abgegeben wird, dann nur Sauerstoff und zwar der meiste zwischen 300 und 400° in einer Menge von 70 bis 80 Volumen. In einer Atmosphäre von Wasserstoff werden sehr bedeutende Mengen dieses Gases aufgenommen, zwei Drittel desselben, ungefähr 200 Volumen, werden aber durch den im Platinschwarz enthaltenen Sauerstoff zu Wasser verbrannt, den bei verschiedenen Temperaturen im Vacuum abgegebenen freien Wasserstoff mafsen die Verfasser wieder und fanden, dafs von demselben schon bis zu 250° der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 25—62.

gröfste Theil abgegeben wird und zwar 85 bis 100 Volumen, und dafs dann die Menge bis zu dunkler Rothgluth bis auf 100 bis 110 Volumen wächst. Die Menge des zur Wasserbildung verbrauchten Wasserstoffs ist ungefähr das Doppelte der früher bestimmten Menge des occludirten Sauerstoffs. Was die Aufnahme von Wasserstoff bei vermindertem Druck betrifft, so bleibt, vorausgesetzt gleichbleibende Temperatur bei 0 mm Druck, immer eine gewisse Menge des Gases occludirt, bei dem angewendeten Platinschwarz 35 Volumen, und diese Menge nimmt bis 100 mm Druck schnell bis zu 42 Volumen zu. Die Bestimmungen des bei erhöhtem Druck von Platinschwarz aufgenommenen Wasserstoffs ergaben, dafs bei höherem Druck bis $4^1/_2$ Atmosphären nur ganz wenig mehr (1 Volumen) des Gases aufgenommen wird, während der bei höherem Druck aufgenommene Sauerstoff bei $4^1/_2$ Atmosphären bis $8^1/_2$ Volumen mehr beträgt, als bei Atmosphärendruck. Weitere Versuche zeigten, dafs mit steigender Temperatur fallende Mengen Wasserstoff, dagegen steigende Mengen Sauerstoff vom Platinschwarz aufgenommen werden, und dafs der Höhepunkt der Sauerstoffaufnahme zwischen 350 und 360° liegt. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als diese Temperatur auch die der gröfsten Sauerstoffabgabe im Vacuum ist. Die Verfasser bezweifeln entgegen Berthelot's Ansicht die Existenz einer bestimmten Wasserstoffverbindung des Platins. *Ltm.*

Thermochemie.

A. Bartoli. Sulla scelta dell' unità di calore[1]). — Der Verfasser hält es für zweckmäfsiger, die Einheit der specifischen Wärme des Wassers bei 15° zu bestimmen, da die bei 6° zugeführte Wärme auch zur Zerstörung von gewissen molekularen Gruppirungen benutzt wird, die im Wasser bei dieser Temperatur, ähnlich wie im Eis, enthalten sind. *Br.*

H. Langbein. Calorimetrische Heizwerthbestimmung[2]). — Der Verfasser zeigt, dafs die Heizwerthbestimmung auf Grund der Elementaranalyse, nach der Formel von Dulong berechnet, unrichtige Werthe liefert, weil sie unberücksichtigt läfst, dafs in der Kohle Verbindungen der Elemente und nicht die Elemente frei vorhanden sind. Er zeigt an Bestimmungen, welche an derselben Kohle nach der calorimetrischen Methode und nach der

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 475—482. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 60—63.

oben getadelten Methode ausgeführt sind, daſs die Differenzen ziemlich beträchtlich ausfallen können. *v. Lb.*

H. Langbein. Calorimetrische Heizwerthbestimmungen[1]. — Der Verfasser beschreibt zunächst das Verfahren einer Bestimmung der Verbrennungswärme unter Benutzung der Mahler'schen Bombe. Der erhaltene Werth bedarf aber für die Praxis noch einiger Correctionen. Zunächst muſs man die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers abziehen, welches in der Bombe als flüssiges Wasser auftritt, beim Heizen aber als Dampf fortgeht. Die Menge des Wassers bestimmt man am sichersten durch Elementaranalyse. Man kann auch, wenn man die aus der Bombe entweichenden Gase durch ein Absorptionsgefäſs leitet, und an dieses eine Wasserluftpumpe anschlieſst, während man die Bombe erwärmt, das bei der calorimetrischen Bestimmung gebildete Wasser bestimmen. Die nebenher bei der Verbrennung entstehende Salpetersäure und Schwefelsäure fälschen jedoch die Resultate. Der Schwefel der Kohle verbrennt zu Schwefelsäure und wird als solche bestimmt. Da aber in der Technik nur Verbrennung zu Schwefligsäureanhydrid in Frage kommt, so müssen die erhaltenen Werthe dahin umgerechnet werden. Die Kohle wird in lufttrockenem Zustande verbrannt, und die Werthe werden dann auf grubenfeuchte Kohle umgerechnet. Heizwerthbestimmungen von Leuchtgas können auch mit der Bombe ausgeführt werden, lassen sich aber leichter mit dem Apparat von H. Junker machen. *v. Lb.*

Konrad Kroeker. Ueber die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme in Heizmaterialien[2]. — Der Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien durch Elementaranalyse mittelst der Dulong'schen Regel ist die Ermittelung desselben durch calorimetrische Messung vorzuziehen. Zu dem Zwecke wird gewöhnlich das Calorimeter von Hempel und Mahler verwendet. Nach der Ansicht des Verfassers ist aber bei manchen Kohlensorten diese Bestimmung nicht genügend, auch wenn noch der Wassergehalt der Kohle bestimmt wird. Es müſste auch das bei der Verbrennung sich erst bildende Wasser bestimmt werden, um dessen Verdampfungswärme vom gefundenen Heizwerth abziehen zu können. Dies gilt hauptsächlich für Braunkohlen, weniger für Steinkohlen. F. Fischer hat schon vorgeschlagen, zugleich mit der calorimetrischen auch die Wasserbestimmung auszuführen

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 75—80. — [2] Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1896, S. 177—195.

und zwar einmal durch Wägung der aus dem Calorimeter genommenen Verbrennungskammer vor und nach dem Trocknen in einem Trockenschranke, oder dadurch, dafs durch diese ein trockener Luftstrom geleitet wird, und die Gase in einem gewogenen Chlorcalciumrohre von dem Wasser befreit werden. Der Verfasser schlägt auch die letztere Art der Bestimmung vor und hat zu dem Zwecke eine Hempel'sche Bombe mit noch einem Platinrohre, welches bis zum Boden der Kammer reicht, versehen, um nach der calorimetrischen Bestimmung die Verbrennungsgase mittelst trockener Luft bei 105° durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr treiben zu können. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff wurde, da er einem Elkan'schen Stahlcylinder entnommen war, nicht getrocknet, sondern dessen Feuchtigkeitsgehalt durch einen blinden Versuch ermittelt. Der Verfasser hat unter Berücksichtigung der gebildeten Wassermengen Heizwerthe gefunden, die denen durch die Praxis erhaltenen Nutzwerthen gleich kommen, auch hat er beobachtet, dafs die aus pyritreichen Kohlen sich bildende Säure in ganz geringen Spuren auftritt, so dafs dieselbe füglich vernachlässigt werden kann. *Ltm.*

Walther Hempel. Ueber die Bestimmung der Verbrennungswärme der Heizmaterialien [1]. — Bei der Beurtheilung des Heizwerthes eines Brennmaterials für Feuerungsanlagen etc. kommt die Gesammtverbrennungswärme deswegen nicht in Frage, weil die gebildeten Gase mit einer Temperatur, die über der Siedetemperatur des Wassers liegt, durch den Schornstein entweichen. Es ist daher nothwendig, die Gesammtwassermenge zu bestimmen, die bei der Verbrennung entsteht. Da das Wasser 600 Cal. für die Gewichtseinheit beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatszustand erfordert, so erhält man den nutzbaren Wärmeeffect, wenn man von der Gesammtverbrennungswärme 600 Cal. für jeden gefundenen Gewichtstheil Wasser in Abzug bringt. Für diesen Zweck hat Kroeker [2]) einen Apparat construirt, der von den von Berthelot, Mahler und Hempel angegebenen abweicht. Dieser Apparat wird von Hempel wegen Anbringung verschiedener Ventile für unzweckmäfsig gehalten. Der Verfasser zeigt, dafs nur ein Chlorcalciumrohr an seine calorimetrische Bombe angesetzt zu werden braucht, um die Wassermenge, die bei der Verbrennung entsteht, mit genügender Genauigkeit kennen zu lernen. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 350—352. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **46**, 482.

Ferd. Fischer. Beiträge zur Gasuntersuchung[1]). — Die Bestimmung des Brennwerthes von Heizgas läfst sich mit Hülfe eines an anderer Stelle (JB. f. 1893, S. 125) beschriebenen Calorimeters und eines besonders construirten Brenners ausführen. Der letztere besteht in der Hauptsache aus drei concentrischen Röhren und ermöglicht eine nach unten gerichtete, völlig entleuchtete Flamme. Die Handhabung des Apparates ist ohne Abbildung schwer verständlich, es sei deshalb auf die Originalarbeit verwiesen. Bezüglich der Absorption des Benzols im Leuchtgase durch absoluten Alkohol erwähnt Verfasser, dafs aufser dem Benzol besonders Kohlensäure, ferner Aethylen und vermuthlich auch Propylen vom Alkohol gelöst werden können. Da Kohlensäure und etwa vorhandener Sauerstoff vorher entfernt werden, so werden zunächst nur die Leuchtgasbestandtheile gelöst, welche sonst mit rauchender Schwefelsäure entfernt werden. Von den übrigen Gasen sind Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff zu berücksichtigen. Um deren Lösung zu beschränken resp. zu verhindern, schüttelt man den absoluten Alkohol vorher mit dem gleichen Volumen Leuchtgas, das mit wenig absolutem Alkohol behandelt war. *Tr.*

Ferd. Fischer. Apparat zur Bestimmung des Brennwerthes von Gasen[2]). — Da bei dem vom Verfasser schon früher beschriebenen Calorimeter die Druckregelung Vorsicht erfordert, andernfalls die Flamme beim Einsetzen in das Calorimetergefäfs erlischt, so hat Verfasser das Calorimetergefäfs umgekehrt, so dafs es sich über der brennenden Flamme befindet. Bezüglich der Beschreibung und Handhabung des Apparates mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Tr.*

H. W. Wiley und W. D. Bigelow. Ueber die experimentelle Bestimmung des hydrothermischen Werthes einer Calorimeterbombe[3]). — Die Verfasser haben den Wasserwerth einer Calorimeterbombe bestimmt, indem sie zu den 1000 ccm Wasser im Calorimeter 700 ccm um 5° wärmeres Wasser zugossen. Vier Bestimmungen ergaben 398,1 bis 410,3 und im Mittel 405,6, während 410,6 der aus der specifischen Wärme der Bestandtheile berechnete Werth beträgt. *v. Lb.*

L. G. Bogajewsky. Ueber das Gesetz der Veränderlichkeit der Wärmecapacitätsdifferenzen[4]). — Aus den Formeln der correspondirenden Zustände leitet der Verfasser den Ausdruck ab:

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 349—351. — [2]) Daselbst, S. 684—685. — [3]) Chem. Centr. **68**, II, 326; Amer. Chem. Soc. J. **19**, 439—451. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29** (Phys. Abth.), 97—107; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 324—325.

$$C_p - C_v = \frac{E}{1 - \frac{F}{\eta}},$$

wo E eine Constante unabhängig von der chemischen Natur der Verbindung, η eine Function der Temperatur $= \frac{T}{T_e}$ (T_e kritische Temperatur) und F eine Function des entsprechenden Volumens $\frac{r}{y}$ bedeutet. F ist unabhängig von der Temperatur und $\frac{C_p - C_v}{E}$, wenn ausgedrückt für gleiche Volume (λ) und gleiche Temperaturen (η), constant für alle Verbindungen, unabhängig von deren Zusammensetzung. Die Interpolirung mit den von Amagat für (C_p — C_v) für Kohlensäure und Luft gegebenen Gröfsen giebt gute Uebereinstimmung und für F die Gröfse 0,4857 mit mittlerem Quadratfehler = 0,0075. In weiterer Entwickelung des Gegenstandes giebt Verfasser eine eingehende Kritik der van der Waals-schen Gleichung im Zusammenhang mit der Ansicht über die Continuität des Gas- und Flüssigkeitszustandes. *Br.*

J. W. Richards. Relations between the Melting-Points and the latent Heats of Fusion of the Metals [1]). — Der Verfasser zeigt, dafs bei zahlreichen Metallen die Schmelzwärme sehr nahe gleich einem Drittel der Wärmemenge ist, welche man bedarf, um das Metall vom absoluten Nullpunkte bis zur Schmelztemperatur zu erwärmen. Ausnahmen sind dieselben Elemente, welche auch der Pictet'schen Regel nicht gehorchen. Richards glaubt nun aber wegen dieser Uebereinstimmung mit ziemlicher Sicherheit etwa folgende Schmelzwärmen aus der Pictet'schen Regel voraussagen zu können:

Magnesium	58	cal.	Indium	8	cal.
Eisen	69	„	Antimon	16	„
Kobalt	68	„	Tellur	17	„
Nickel	68	„	Osmium	35	„
Selen	13	„	Iridium	28	„
Ruthenium	46	„	Thallium	5,8	„
Rhodium	52	„			

Bs.

Noël Deerr. Beziehungen zwischen den thermischen Constanten der Elemente [2]). — Verfasser hat eine Reihe von Formeln geprüft, in denen der Zusammenhang zwischen der latenten

[1]) Chem. News 75, 278—279. — [2]) Daselbst 76, 234—237.

Schmelzwärme (*L*), der mittleren specifischen Wärme (*S*) zwischen — 273 und *T*, dem absoluten Schmelzpunkte in Centigraden, dem mittleren Ausdehnungscoëfficienten (*C*) zwischen — 273 und *T*, dem Atomgewicht (*A*), dem Atomvolumen (*V*) und der Valenz (*W*) zum Ausdruck kommt. So liefert z. B. die Formel $\frac{T.S}{L}$ für Na, K.Cu, Ag.Tl nahezu gleiche Werthe. Ferner ist für verwandte Elemente die Gröfse TCl constant, sowie der Quotient $\frac{L}{S}$. *Tr.*

P. Suboff bestimmte die „Wärmecapacitäten verschiedener Gläser“ [1]), insbesondere solcher, die bei der Herstellung von Thermometern verwandt werden, und deren specifische Wärmen für calorimetrische Messungen von Bedeutung sind. Er erhielt für:

	specifische Wärme
Französisches Hartglas (Thermometer von Bodin) . .	0,1869
Jenaer Glas 59^{III}	0,1978
Jenaer Normalglas	0,1936
Französisches hartes Krystallglas (15,5 Proc. PbO) . .	0,1661
Flintglas (44,7 Proc. PbO)	0,1234

Andauernde Erhitzung (verre recuit) zeigte keinen in Betracht kommenden Einflufs auf die beobachteten Werthe. *St.*

A. Bogorodski gelangte durch mikroskopische Untersuchung der „Kryohydrate“ [2]) zu einer Bestätigung der Folgerungen Offer's [3]) und der Beobachtungen von Ponsot [4]), mithin auch zum Fallenlassen der chemischen Individualität dieser Körper. *St.*

G. Magnanini und G. Malagnini. Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi [5]). — Die Verfasser untersuchen nach der Abkühlungsmethode die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase, speciell aber des Stickstoffdioxyds; da dieses Gas sich im Dissociationszustande befindet, so transportirt es aufser der reinen Wärmeleitung der NO_2- und der N_2O_4-Molekeln auch noch Wärme entsprechend seiner thermochemischen Dissociationsgleichung: $2NO_2 = N_2O_4 + 129$ K. An den heifseren Stellen des Apparates findet Steigerung, an den kälteren Rückgang der Dissociation statt, wodurch ebenfalls ein Wärmetransport stattfindet. *Bs.*

M. D. Tommasi. Sur la loi des constantes thermiques [6]). — Das von Tommasi 1882 ausgesprochene Gesetz der thermischen Constanten besagt, dafs, wenn ein Metall ein anderes in

---

1) J. russ. phys.-chem. Ges. 28 (Phys. Abth.), 22—33. — 2) Daselbst 28, I, 1—10. — 3) Wien. Akad. Ber. 81, 2, 1058. — 4) Bull. soc. chim. [3] 1, 13—14. — 5) Accad. dei Lincei Rend. 6, II, 22—25. — 6) Bull. soc. chim. 17, 438—440.

einer Salzlösung ersetzt, die Anzahl entwickelter Calorien für jedes Metall stets dieselbe und vor allen Dingen unabhängig von dem vorhandenen Säureradical ist. Das Gesetz sagt also, modern gesprochen, die Constanz der Ionisirungswärme eines Metalles aus. Da in mehreren Arbeiten dies Gesetz Andrews, Favre und Silbermann zugeschrieben ist, nimmt Tommasi es hier energisch für sich in Anspruch. *Bs.*

W. Vaubel. Ueber die Dissociationswärme der Elementarmoleküle [1]). — Der Verfasser berechnet auf Grund weitgehender Hypothesen die Bildungswärme einiger Elementarmoleküle aus den freien Atomen. *v. Lb.*

J. J. van Laar. Ueber eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Dissociationswärmen von Elektrolyten [2]). — Verfasser betont, dafs bei Temperaturänderung eines im Dissociationszustande befindlichen Elektrolyten nicht nur dessen Dissociationsgrad verändert wird, sondern auch derjenige der Doppelmolekeln des Wassers in einfache Molekeln. Da hierdurch die Molekelzahl (doppelte und einfache) des Wassers geändert wird, so wird — nach Ansicht des Verfassers — auch die Concentration der elektrolytischen Molekeln eine andere. Die hieraus zu berechnenden Fehler der Dissociationswärme würden bis 100 Proc. betragen. *Br.*

Guinchaut. Décomposition du sulfate de mercure par l'eau. Loi des modules thermochimiques [3]). — Durch kryoskopische Messungen hatte der Verfasser gefunden, dafs das Mercurisulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser als neutrales Sulfat sich in Lösung befindet. Zu einem anderen Resultat kam dann (Compt. rend. 123, 174) Varet auf Grund thermochemischer Messungen: daraus nämlich, dafs bei der Ausfällung von Quecksilbersulfat mit Alkali aus schwefelsaurer Lösung 3,6 Cal. mehr entwickelt werden, als bei der Ausfällung aller übrigen Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren, während nach dem Favre und Silbermann'schen Gesetz der thermochemischen Moduln alle schwächeren Basen bei der Ausfällung durch Alkali unabhängig von der Natur der Säure dieselbe Wärmetönung zeigen müssen, schliefst er, dafs das Quecksilbersulfat als saures Salz in der verdünnten Schwefelsäure gelöst ist. Der Verfasser unterwirft die Schlufsfolgerung Varet's einer Kritik, indem er namentlich darauf hinweist, dafs das thermochemische Gesetz von Favre und

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 55, 542—547. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 608. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 1185—1191.

Silbermann kein absolutes, sondern nur ein Grenzgesetz ist, und eine Abweichung von 3,6 Cal. daher ohne Belang ist, dafs die Existenz eines sauren Mercurisulfats an sich schon unwahrscheinlich ist, dafs aus der Lösung des Mercurisulfats durch concentrirte Schwefelsäure nur neutrales Salz gefällt wird, und dafs die Lösungswärme des Quecksilbersulfats in verdünnter Schwefelsäure unabhängig von der Menge des gelösten Salzes und der Concentration der Säure ist: bei Annahme eines sauren Salzes in der Lösung ist das Gegentheil zu erwarten, da sich dieses je nach der Zusammensetzung der Lösung in verschiedener Weise in neutrales Salz und freie Säure umsetzen würde. Verfasser hält daher an dem Resultat fest, welches ihm seine kryoskopischen Bestimmungen geliefert haben. *Br.*

S. Tanatar und L. Pisarjewsky. Thermochemische Verfolgung einiger Reactionen in alkoholischen Lösungen[1]. — Wegen der unvollständigen Ionisirung in alkoholischen Lösungen sind, wie Reicher, Deventer und Cohen für alkoholische und alkoholisch-wässerige Lösungen fanden, die Neutralisationswärmen hier nicht, wie in wässerigen Lösungen, von der Natur der Säure und Base unabhängig, sondern ändern sich von Säure zu Säure und von Base zu Base. Anschliefsend an diese Ergebnisse untersuchten die Verfasser thermochemisch einige Neutralisationserscheinungen in alkoholischer Lösung; ferner auch einige andere Reactionen. Sie beabsichtigen ihre Untersuchungen auf die verschiedensten Reactionen auszudehnen. Bei der Neutralisation von $^1/_{10}$-normal-alkoholischer $NaOH$-Lösung mit einer gleichen HCl-Lösung wurde eine Neutralisationswärme von + 12,593 Cal. beobachtet. Die Lösungswärme für das dabei gebildete Wasser beträgt + 0,509, die für das in Lösung gebliebene Chlornatrium (24,9 Proc.) + 0,362 Cal. Die Neutralisationswärme von alkoholischer Salzsäure und alkoholischem Ammoniak beträgt + 17,584 Cal. Das gebildete Chlorammonium bleibt hierbei in Lösung, und zwar ist, wie directe Versuche zeigten, die Auflösung von Chlorammonium in Alkohol mit keiner Temperaturveränderung verbunden. Die Bildungswärme des festen Chlorammoniums ist nach Raabe + 44,5 Cal., oder, berechnet nach Berthelot und Thomsen, + 42,3 Cal. Die Lösungswärme der Chlorwasserstoffsäure in Alkohol ist + 17,35 (wie in Wasser); die des Ammoniaks, berechnet nach Obigem, = + 1 Cal. Nimmt man für die Bildungs-

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 185—194; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 171—173.

wärme des festen Chlorammoniums das Mittel von 44,5 und 42,3 Cal., so erhält man für die Lösungswärme des Ammoniaks in Alkohol + 8,2 Cal., d. h. fast ebensoviel, wie in Wasser. Die Reactionswärme für die Bildung von Quecksilberchlorid und Calciumnitrat aus Quecksilbernitrat und Chlorcalcium in Alkohol beträgt + 23,716 Cal.; diese Zahl umfafst noch die Lösungswärme des Quecksilbernitrats in Alkohol und die Bildung des Doppelsalzes von Quecksilberchlorid und Calciumchlorid. Die Lösungswärme von Quecksilbernitrat in einer wässerigen Chlorcalciumlösung ist = + 11,545 cal., für die Lösungswärme in Alkohol wurden sehr schwankende Werthe erhalten; die Lösungswärme von Calciumnitrat in Alkohol ist + 1,104 Cal., die von Quecksilberchlorid in einer alkoholischen Chlorcalciumlösung ($^1/_{20}$-normal) + 2,284 Cal., in reinem Alkohol + 0,502 Cal. Die Reactionswärme bei der Einwirkung von Natron auf Quecksilberchlorid in Alkohol ist gleich 0, auf Quecksilbernitrat + 19,864 Cal.; die Lösungswärme von Quecksilberoxyd in $^1/_{10}$-normal-alkoholischer Salzsäure beträgt + 18,9 Cal., von Quecksilberchlorid — 0,320 cal., von Calciumhydroxyd + 28,572, von Calciumchlorid + 16,273 Cal. In Alkohol löst sich Chlorcalcium mit derselben Wärmetönung (+ 17,568 Cal.) wie in Wasser (+ 17,4 cal.) auf. *Br.*

W. Louguinine et Jv. Kablukov. Sur la chaleur dégagée dans l'addition du brome à quelques substances non saturées [1]. — Die Verfasser haben die Additionswärmen von Brom an Allylverbindungen untersucht und die auf Molekulargewichte bezogenen Wärmemengen folgendermafsen gefunden:

Diallyl . . . 56114 =	2 . 28057	Allylacetat	28133
Allylchlorid	26821	Zimmtalkohol	22321
Allylbromid	26695	Crotonaldehyd	19349
Allylalkohol	27732	Mesityloxyd	20238
Allyläther	2 . 27017		

Daraus ergiebt sich, dafs die Anwesenheit von Phenyl- oder Aldehydgruppen die Reactionswärme bedeutend herabdrückt.

v. Lb.

Camille Matignon und Deligny. Différence entre les substitutions nitrosées liées au carbone et à l'azote [2]. — Es wurden von den Verfassern die Verbrennungswärmen von einigen am Stickstoff und Kohlenstoff nitrosirten Verbindungen und den nicht substituirten Stammkörpern gemessen, und aus den erhaltenen Zahlen Schlüsse auf die Verschiedenheit der Nitrososubstitution

[1]) Compt. rend. 124, 1303—1306. — [2]) Daselbst 125, 1103—1105.

am Kohlenstoff und Stickstoff gezogen. Folgende Verbrennungswärmen wurden ermittelt: 1. Diphenylnitrosamin (Schmelzp. 66,8°), Verbrennungswärme für 1 g 7740 cal., molekulare Verbrennungswärme 1533 g. 2. Nitrosophenylanilin (Schmelzp. 144,6°), Verbrennungswärme für 1 g 7711,5 cal., molekulare Verbrennungswärme 1527,4 cal. 3. Diphenylamin (Schmelzp. 54,2°), Verbrennungswärme für 1 g 9123,1 cal., molekulare Verbrennungswärme 1542,6 cal. 4. p-Nitrosodimethylanilin (Schmelzp. 87,8°), Verbrennungswärme für 1 g 7493 cal., molekulare Verbrennungswärme 1124,3 cal. 5. Dimethylanilin, molekulare Verbrennungswärme 1139,0 cal. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs, während bei der Einführung der Nitrosogruppe in das Molekül mit einer Bindung an Kohlenstoff die Verbrennungswärme sich um —15 cal. ändert, ändert sie sich nur um —9,8 cal., wenn die eingeführte Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden wird; dadurch wird auch die Wanderung dieser Gruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff erklärlich. Verfasser stellen dies Resultat mit den früher für die CH_3- und NO_2-Gruppe gefundenen zusammen und finden dieselbe Gesetzmäfsigkeit: die Aenderungen der Verbrennungswärmen erfolgen für alle Substitutionen in derselben Weise. Das Atomgewicht des bindenden Elements (für CH_3 und NO_2 wurde noch die Bindung an Sauerstoff gemessen) ist also für die Aenderung der Verbrennungswärme mafsgebend. *Br.*

F. Stohmann und E. Haufsmann. Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren[1]). — Anschliefsend an eine frühere Untersuchung über die Amide und Anilide einbasischer Säuren (J. pr. Chem. 52, 59) werden in der vorliegenden Abhandlung die Wärmewerthe für analoge Derivate zweibasischer Säuren untersucht. Für folgende Körper wurden die Wärmewerthe bestimmt: Oxalsäure (J. pr. Chem. 40, 202) 60,2 cal., Malonsäure (daselbst, S. 206) 207,3, Bernsteinsäure (daselbst, S. 206) 356,8, Orthophtalsäure (daselbst, S. 138) —771,6, Oxaminsäure 732,0, Oxanilsäure 863,1, Malonanilsäure 1013,4, Succinanilsäure 1166,5, Phtalaminsäure 850,7, Phtalanilsäure 1577,9, Harnstoff (J. pr. Chem. 44, 387) 152,2, Phenylharnstoff 880,0, s-Diphenylharnstoff 1612,8, as-Diphenylharnstoff 1614,2, Tetraphenylharnstoff 3075,0, Oxamid 203,3, Phenyloxamid 937,5, Oxanilid 1665,4, Malonamid 358,8, Dimethylmalonamid 686,0, Dimethylmalonamid 995,1, Phenylmalonamid 1818,0, Succinamid 509,7, Phenylsuccinamid 1244,6, Succinanilid 1971,3,

[1]) J. pr. Chem. 55, 263—284.

Phtalamid 921,7, Phenylphtalamid 1651,1, Diphenylphtalamid 2383,2, Succinimid 438,1, Phenylsuccinimid 1168,5, Phtalimid 850,2, Phenylphtalimid 1579,1, oxalsaures Ammonium 193,8, malonsaures Ammonium 349,6, bernsteinsaures Ammonium 502,8, phtalsaures Ammonium 923,0, oxalsaures Anilin 1662,3, Carbaminsäureäthylester 397,5, Phenylcarbaminsäureäthylester 1128,3, Oxaminsäuremethylester 304,7, Oxaminsäureäthylester 457,7, Phenyloxaminsäureäthylester 1191,2, Ammoniak (Gas) (Ber. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1894, S. 3) 90,6, Ammoniak (flüssig) (daselbst) 85,2, Anilin 810,7 cal. An die gefundenen Zahlenwerthe knüpfen dann die Verfasser verschiedene Betrachtungen. In den drei Paaren von isomeren Verbindungen: Oxanilsäure und Phtalaminsäure, Phenyloxamid und Phtalamid, Oxanilid und Phenylphtalamid, zeigt regelmäſsig diejenige den höheren Wärmewerth, wo der Phenylrest an Stickstoff gebunden ist; die drei Säuren: Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, zeigen unter einander nicht die bei anderen homologen Säuren gefundene Differenz der Wärmewerthe von 156 cal., sondern eine geringere, was wohl durch die groſsen Verschiedenheiten der chemischen Energie dieser Säuren beeinfluſst wird; in den Derivaten — Anilsäuren, Amiden, Aniliden und Ammoniumsalzen —, wo dieser chemische Einfluſs abgeschwächt erscheint, nähern sich in der That die Differenzen dem normalen Werth. Beim Uebergange der zweibasischen Säuren in die Amide wächst der Wärmewerth im Mittel um 2 $\times$ 74,9 cal.; mit Hülfe dieser Zahl finden die Verfasser — ausgehend vom Harnstoff — für Kohlensäure den Werth 2,4 cal. (früher gefunden — 5 cal.); Verfasser berechnen, daſs beim Ersatz einer Carboxylgruppe durch eine Carbamidgruppe eine Wärmemenge von durchschnittlich 10,2 cal. frei wird, während das Studium derselben Reaction bei einbasischen Säuren die Zahl 9,8 cal. liefert. Der Uebergang einer zweibasischen Säure in eine Anilsäure, und einer Anilsäure in ein Anilid erhöht den Wärmewerth um je 804,9 cal. — was mit der bei einbasischen Säuren gefundenen Zahl stimmt; die Reaction verläuft exotherm und die freiwerdende Wärmemenge beträgt im Durchschnitt 5,8 cal. Der Uebergang der Ammonium- und Anilinsalze in die Amide und Anilide ist — mit Ausnahme des Phtalamids — eine endotherme Reaction; die Bildungswärme der Ammonium- und Anilinsalze aus den Säuren beruht nicht auf einem additiven Proceſs, sondern es ist dabei dem Verlust an chemischer Energie Rechnung zu tragen; letzterer ist die Differenz aus der Summe der Wärmewerthe der Säuren und des Ammoniaks resp. Anilins und dem Wärmewerth des entstehenden

Salzes. Beim Ersatz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch Phenyl wird — in Uebereinstimmung mit dem Resultat der Untersuchung einbasischer Säuren — der Wärmewerth um durchschnittlich 730,1 cal. erhöht. Die Bildung der Imide aus Aminsäuren und Anilsäuren verläuft — ausgenommen die Bildung des Phtalimids aus Phtalaminsäure — endotherm; desgleichen in vielen Fällen die Bildung von Estern aus Säuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung. *Br.*

Paul Rivals. Étude thermochimique des amides et des sels ammoniacaux de quelques acides chlorés[1]. — Bei der Neutralisation der in 2 Liter Wasser gelösten *Monochloressigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Benzoësäure* und *o-Chlorbenzoësäure* mit *gelöstem Ammoniak* (2 Liter) wurden folgende Wärmetönungen beobachtet:

Monochloressigsäure	+ 12,7 Cal.
Trichloressigsäure	+ 13,1 „
Benzoësäure	+ 12,1 „
o-Chlorbenzoësäure	+ 13,1 „

Die Verbrennungs- und Bildungswärmen der gechlorten Amide sind folgende:

	Verbrennungswärme		Bildungswärme
	bei const. Volumen Cal.	bei const. Druck Cal.	Cal.
Chloracetamid	+ 243	+ 242,9	+ 88,6
Trichloracetamid	+ 165,9	+ 165,2	+ 107,1
o-Chlorbenzamid	+ 808,6	+ 808,5	+ 63,5

H. G.

Spectralanalyse, Lichtabsorption.

Seit Rowland seine aufserordentlich präcisen und genauen Messungen der Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum veröffentlichte[2], bedient man sich allgemein für genaue spectralanalytische Messungen der dort vorfindlichen Wellenlängenangaben der Hauptlinien von Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom u. a. Elementen als „Standards“, auf welche die betreffenden gemessenen Wellenlängen bezogen werden. *Er.*

[1] Compt. rend. 122, 617. — [2] Astrophys. Journ. 1895—1897.

J. S. Ames und W. J. Humphreys. Note on the Effect of Pressure upon the Series in the Spectrum of an Element[1]. — Die Spectren gewisser Elemente, speciell der Alkalien und alkalischen Erden, lassen sich nach Kayser und Runge in Serien zerlegen, deren Glieder in einfacher mathematischer Beziehung zu einander stehen. Die Verfasser untersuchten den Einfluſs des Druckes auf die Lage der Serien, zu welchem Zweck die Spectra mit Hülfe eines Bogens erzeugt, photographirt und sorgfältig gemessen wurden. Es ergab sich, daſs der Druck einen Einfluſs hat, und zwar war die relative Aenderung der Wellenlänge $\frac{d\lambda}{\lambda}$ sämmtlicher Glieder einer Serie eines Elementes proportional der Druckänderung: $\frac{d\lambda}{\lambda} = \beta\, dp$. Der Proportionalitätsfactor β ist für sämmtliche Glieder einer Serie eines Elementes constant, dagegen von Serie zu Serie bei demselben Element verschieden, und zwar ist β für die erste Nebenserie $e - a$ zweimal, für die zweite Nebenserie $c - a$ viermal gröſser als für die Hauptserie. Die Constante β ist ferner für correspondirende Serien verschiedener Elemente verschieden; bei ähnlichen Elementen, z. B. Zink, Cadmium, Quecksilber, verhalten sich die Constanten wie die Cubikwurzeln aus den Atomgewichten. Da die Temperatur der Heizquelle keinen Einfluſs auf die Lage der Linien hat — für die Natriumlinie *D* konnte wenigstens selbst mit sehr starker Dispersion kein Unterschied der Lage constatirt werden, wenn einmal ein Bunsenbrenner, das andere Mal ein Lichtbogen als Heizquelle verwendet wurde —, so ist eine kinetische Deutung des Druckeinflusses schwierig. Verfasser skizziren eine kinetische Erklärung auf Grund der Annahme, daſs der steigende Druck eine Zunahme der Zusammenstöſse bewirkt, und daſs die Hauptserien den Schwingungen der einfachsten, die Nebenserien den Schwingungen der complicirteren Moleküle entsprechen. Danach müſste die Constante β von der Lockerheit, mit welcher die einzelnen Theile der Molekel an einander gebunden sind, abhängen und mithin bei den einzelnen Elementen proportional dem linearen Ausdehnungscoëfficienten des festen Stoffes sein, was in der That der Fall ist. Verfasser wollen den Einfluſs der Temperatur auf die Lage der Spectrallinien mit Hülfe der Michelson'schen Interferenzmethode noch weiter untersuchen. *Lt.*

Wilfrid Irwin. Der Einfluſs der Wärme auf die Leucht-

[1] Phil. Mag [5] 44, 119—121; Chem. News 76, 21—22.

kraft des Steinkohlengases. Seine Beziehung zur Theorie der Flamme [1]). — Die schon früher vom Verfasser beobachtete Thatsache, daſs verschiedene Gase beim Verbrennen in verschiedenen Brennern keine vergleichbaren Resultate in Bezug auf die Leuchtkraft liefern, wird darauf zurückgeführt, daſs die verschiedenen Gase beim Erhitzen in verschiedener Weise in nicht leuchtende Stoffe versetzt werden; so z. B. liefert Benzol mehr von solchen Stoffen als Pentan. Wird Leuchtgas in einem eisernen Rohr auf 800 bis 900° erwärmt, abgekühlt und in einem „union-jet“-Brenner verbrannt, so leuchtet die Flamme nicht, obwohl sich im Leitungsrohr kein Kohlenstoff abgesetzt hat; wird das Gas vor dem Eintritt in den Brenner nicht abgekühlt, so bewirkt das erste Erhitzen eine Zunahme der Leuchtkraft, aber beim weiteren Erhitzen wird dieselbe vermindert; in der Flamme wurden fünf Zonen beobachtet, je zwei leuchtende, die von einer mittleren nicht leuchtenden von einander getrennt waren; je heiſser das Gas war, um so mehr rückten die Zonen an einander; bei der höchsten Temperatur war die Flamme entleuchtet, und im Leitungsrohr hatte sich Kohlenstoff abgesetzt. Das Auftreten von leuchtenden Zonen an verschiedenen Stellen der Flamme mit einer dazwischen liegenden nicht leuchtenden Zone beweist, daſs das Leuchten auf zwei Reactionen zurückzuführen sei, die sich in verschiedenen Höhen der Flamme und bei verschiedenen Temperaturen abspielen. Darüber giebt die Theorie von Lewes keinen genügenden Aufschluſs und wird auch vom Verfasser angegriffen; daſs es nicht der feste Kohlenstoff ist, der das Leuchten verursacht, wie diese Theorie es verlangt, glaubt der Verfasser daraus schlieſsen zu können, daſs der im Leitungsrohr beim Erhitzen des Gases abgesetzte Kohlenstoff, wenn er in die Flamme gelangt, nicht dasselbe Licht verursacht, wie das unveränderte Gas. *Br.*

O. Lummer. Licht und Leuchten [2]). — Der Vortrag behandelt zunächst die verschiedenen Wege, Licht zu gewinnen, besonders Phosphorescenzlicht, Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Verbrennungsvorgänge in Flammen und im Gasglühlicht; ferner wird erwähnt: Acetylen, Wesen des elektrischen Lichtes, Unterschied zwischen Wärme- und Lichtstrahlen. Strahlengesetze von Stephan und Wien. Besserer Nutzeffect bei höheren Temperaturen, daher die Vortheile des Bogenlichtes, des Gasglühlichtes u. s. w. Daran schlieſst sich eine Besprechung von Emissions- und Absorptions-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 80—81. — [2]) J. f. Gasbeleucht. 40, 662—665, 683—688; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 929, 993.

vermögen, ferner von Roth- und Graugluth, sowie über die Art der Wahrnehmung im Auge. *Bs.*

P. Zeemann. Ueber den Einfluſs einer Magnetisirung auf die Beschaffenheit des durch einen Stoff ausgesandten Lichtes [1]. — Eine Na-Flamme (Bunsenbrenner mit NaCl) wird zwischen den Polen eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten aufgestellt, und die mit einem Rowland'schen Gitter erzeugten *D*-Linien beobachtet (Fievez, Beibl. 9, 753). Nach der Stromschlieſsung im Magneten waren beide *D*-Linien deutlich verbreitert. Eine Leuchtgas-Sauerstoffflamme mit NaCl gab *D*-Linien, welche sich bis auf drei- bis viermal ihrer anfänglichen Breite ausdehnten. Eine Lithiumlinie zeigte dasselbe. Nach Oeffnung des Stromes kehrte sofort der frühere Zustand wieder zurück. — Diese Verbreiterung durch Magnetisirung wird auch beobachtet bei den Absorptionslinien, welche durch Na-Dampf in einer zwischen den Polen senkrecht zur Axe der Magnete aufgestellten Porcellanröhre erzeugt werden. Die Erscheinungen lassen sich nicht erklären durch Dichteänderungen der leuchtenden oder absorbirenden Gase. Die positive oder negative Veränderung wird geschätzt auf $^1/_{40000}$ der Schwingungszeit bei einer Feldstärke 10^4. Das Bandenspectrum des Joddampfes zeigte keine Veränderung. — Die Versuche bestätigen die Theorie von Lorentz, nach welcher die elektrischen Erscheinungen durch Lage und Bewegung elektrisch geladener Ionen bestimmt werden, und auch die Lichtschwingungen durch diese Ionen ausgeführt werden. Aus dieser Theorie folgt, daſs für einen Lichtstrahl in der Richtung der magnetischen Kraft die verbreiterten Spectrallinien an dem einen Rande links-, an dem anderen rechtscircular polarisirt sind. Für einen Strahl senkrecht zur magnetischen Kraft sind beide Ränder linear polarisirt senkrecht zu dieser Richtung. Die Folgerungen werden alle durch Versuche bestätigt. *Er.*

P. Zeemann berichtet ferner über doppelte und dreifache Linien im Spectrum durch äuſsere magnetische Kräfte [2]. — Die Mittheilung enthält Angaben über die magnetische Beeinflussung von Spectrallinien. Es gelang, aus der blauen Cadmiumlinie ein Triplet zu erhalten, bei dem der Theorie gemäſs die beiden äuſseren Linien senkrecht zu den mittleren polarisirt waren, so daſs je nach der Stellung des Nicols eine einfache, doppelte oder dreifache Linie gesehen werden kann. Auch wurden einige sorg-

[1]) Zittungsversl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1896/97, S. 181—187, 242—248. — [2]) Phil. Mag. [5] 44, 255—259.

fältigere quantitative Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnifs mit dem früher erhaltenen bestens übereinstimmt. *Er.*

Johann Königsberger studirte die Absorption von ultrarothen Strahlen in doppelbrechenden Krystallen [1]). — Untersucht wurden Cölestin, Baryt, Gyps, Kalkspath, Aragonit, Cerrussit, Rauchquarz, Amethyst, Muscovitglimmer, Biotitglimmer, Beryll. *Er.*

H. Rubens und A. Trowbridge untersuchten die Absorption und Dispersion der ultrarothen Strahlen im Steinsalz und Sylvin [2]). — Die Resultate dieser sehr interessanten Arbeit sind in mehreren Tabellen gegeben. Es wurde in den Spectralbereich von $\lambda = 9\mu$ und $\lambda = 20{,}75\mu$ eine 20 mm dicke Steinsalz- und eine 10,7 mm dicke Sylvinplatte geschaltet und die Durchlässigkeit in 1 cm starker Schicht bestimmt. — Ferner wurde die Durchlässigkeit von Fluorit, Chlorsilber und Steinsalz für Strahlen von der Wellenlänge 8μ bis $23{,}7\mu$ untersucht. *Er.*

V. Agafonoff. Ueber die Absorption von ultravioletten Strahlen durch Krystalle und über den Polychroismus im ultravioletten Theil des Spectrums [3]). — Aus den photographischen Aufnahmen der Absorptionsspectren von 100 Krystallen wurde eine Tabelle über die absorbirten Theile des ultravioletten Spectrums zusammengestellt. Die für diese Strahlen gut durchlässigen Körper sind auch die krystallisationsfähigeren und umgekehrt. Für Turmaline und Hemimellithsäure liefs sich eine Aenderung der Absorption je nach der Richtung des durchfallenden Lichtes nachweisen. *St.*

J. Pauer untersuchte die *Absorption ultrarother Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten* [4]). — Der genannte Autor bediente sich bei diesen Untersuchungen eines mit Quarz und Flufsspathlinsen und -prismen versehenen Spectrographen und wurden die Linsen, Apochromate etc. aus Quarz und Flufsspath von Zeifs in Jena geliefert. Als Lichtquelle diente der Flaschenfunke, und Zink, Kupfer oder Eder'sche Legirung (Pb, Zn, Cd) wurden als Elektroden verwendet. Die untersuchten Flüssigkeiten wurden in planparallelen Trögen, die Dämpfe in mit planparallelen Quarzplatten abgeschlossenen Röhren in den Strahlengang eingeschaltet. Untersucht wurden *Benzol*, *Toluol*, ferner Chlor-, Jod- und Brombenzol, Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, Thiophen und Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Versuchen ergaben sich folgende Resultate: Alle untersuchten Substanzen zeigen im flüssigen Zustande und in Lösungen Absorptionsbanden oder -streifen, meist in der Gegend

---

[1]) Ann. Phys. 61, 787. — [2]) Daselbst, S. 724—739. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, II, 200—215. — [4]) Ann. Phys. 61, 363—369.

der Cadmiumlinien Nr. 16 bis Nr. 23 ($\lambda = 2830 - 2310$). Wenn man die Lagen der Banden im flüssigen Zustande mit denjenigen der Banden im dampfförmigen vergleicht, so findet man durchgehends eine Verschiebung der letzteren gegen das brechbarere Ende des Spectrums. Da man jeden Körper als Lösung in sich selbst auffassen kann, so entspricht dies der geeignet erweiterten Kundt'schen Regel. Vergleicht man die Absorptionsspectra derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln, so verschiebt sich die Absorption um so mehr nach dem Roth, je gröfser der Brechungsindex oder die Dispersion des Lösungsmittels ist. Es gilt also die Kundt'sche Regel. Es liegen relativ einfache Verhältnisse vor, da keine elektrolytische Dissociation der untersuchten Substanzen eintritt. Besonders wurde die Kundt'sche Regel bestätigt durch die Untersuchung von Benzol und Schwefelkohlenstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. Sehr deutlich ist zu bemerken eine Verschiebung der Benzolstreifen in Chloroform und der Schwefelkohlenstoffbande in Benzol und Bromoform. Die Absorptionsspectra der Dämpfe bestehen aus einzelnen Linien oder Liniengruppen, welche beim Uebergang der Körper in den flüssigen Zustand in eine oder mehrere breite Bande zusammenfliefsen. Besonders charakteristische Dampfspectra liefern Benzol, Anilin, Schwefelkohlenstoff. Den regelmäfsigsten Bau zeigte das Benzol, bei den übrigen Substanzen liefsen sich ähnliche Regelmäfsigkeiten nicht nachweisen. Durchgreifende Regelmäfsigkeiten für den Einflufs der Constitution auf die Absorptionsstreifen der Benzolderivate im Dampfzustande haben sich bis jetzt noch nicht nachweisen lassen. Einzelne Banden verschwinden und neue treten auf. Jedenfalls ändert sich der ganze Charakter der Absorption mit der Substitution einzelner H-Atome vollständig, vor Allem rückt die Absorption mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und Molekulargewicht gegen das sichtbare Ende des Spectrums. Einige Substanzen, wie Jodbenzol und Nitrobenzol, lassen im Dampfspectrum überhaupt keine deutlichen Linien und Banden erkennen. Ersetzung einer CH-Gruppe durch N ändert den Charakter des Benzolspectrums völlig. Im Grofsen und Ganzen bestätigen sich auch bei den Dämpfen die von Hartley für Flüssigkeiten erhaltenen Resultate. Im Gegensatz zu G. Krüfs, der im sichtbaren Theil des Spectrums eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Blau fand, wenn in einem Körper eine Amido- oder Nitrogruppe eintritt, wurde bei den erwähnten Versuchen mit Nitrobenzol und Amidobenzol im Ultraviolett eine starke Verschiebung nach Roth constatirt. Die Absorption im Benzol und

dessen Derivaten ist ganz aufserordentlich grofs und entspricht in der Gröfsenordnung der Metallabsorption. Schon eine Verunreinigung der Luft mit Spuren von Benzoldämpfen macht sich in den Spectrumphotogrammen durch das Auftreten der vier Hauptlinien bemerkbar. *Er.*

Frederic George Donnan. Versuche über die Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissociation und der Lichtabsorption in Lösungen[1]). — Magnanini hat 1892 nachzuweisen versucht, dafs das Lichtabsorptionsvermögen von Elektrolytlösungen von der elektrolytischen Dissociation unabhängig sei. Hauptargument war der Nachweis, dafs zwei gleich concentrirte Lösungen von Kupfersulfat, in deren einer durch Zusatz von Schwefelsäure die elektrolytische Dissociation stark zurückgedrängt war, dasselbe Lichtabsorptionsvermögen besafsen. Ostwald hat darauf hingewiesen, dafs in diesem Falle die undissociirten Kupfersulfatmolekeln ebenfalls stark absorbiren und dadurch den Effect des Dissociationsrückganges compensiren können. Donnan hat daher auf Ostwald's Veranlassung besonders Lösungen von Violursäure untersucht und konnte hier mit grofser Genauigkeit nachweisen, dafs es nur die Concentration der Violursäureionen ist, welche die Farbe der Lösung bedingt. Dies zeigt ein Vergleich der elektrolytisch und colorimetrisch gemessenen Dissociationsgrade:

Lösung	Concentration der Violursäure	Dissociation (Leitvermögen) in Procenten	Dissociation (colorimetrisch)
Reine Violursäure . .	1/32	2,90	2,88
	1/64	4,08	4,14
	1/128	5,75	5,74
	1/250	8,06	7,97
+ Salzsäure	1/32	2,34	2,47
	1/64	3,03	3,10
+ Paraoxybenzoësäure	1/32	2,73	2,71
	1/64	3,59	3,53
+ Lävulinsäure . . .	1/64	3,44	3,55
	1/128	4,29	4,50

Bs.

G. Carrara u. A. Minozzi. Ueber die Farbe der Ionen[2]). — Verfasser studiren die Absorptionsspectra von Kupfersulfat in methylalkoholischer und wässeriger Lösung bei verschiedenen Verdünnungen im Zusammenhang mit deren Dissociationsgrad, der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 465—488. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, 455.

durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird. Da das Kupfersulfatspectrum keine scharfen Streifen oder Banden besitzt, wurde die Absorption der Lösungen quantitativ mit einem Hüfner'schen Spectrophotometer gemessen. Die Curve der Extinctionscoëfficienten nach der Verdünnung ergab (in verschiedenen Spectralregionen analog) Schnittpunkte für die wässerigen und alkoholischen Lösungen, und zwar ist bei kleinen Verdünnungen der Extinctionscoëfficient der wässerigen Lösungen der gröſsere, bei höheren Verdünnnngen derjenige der methylalkoholischen, während die Dissociationsgrade der methylalkoholischen Lösungen bei allen Verdünnungen gröſser als die der wässerigen sind. Dadurch ist die Annahme unmöglich, daſs die Cupri-Ionen in wässerigen und alkoholischen Lösungen die gleiche Absorption besitzen, dieselbe muſs vielmehr (wie dies auch bei anderen Absorptionserscheinungen bekannt ist [d. Ref.]) von der Natur des Lösungsmittels abhängen. *Br.*

R. W. Wood. Ueber die Absorptionsspectren der Lösungen von Jod und Brom über der kritischen Temperatur[1]). — Das Spectrum des Joddampfes ist von dem einer Jodlösung in Schwefelkohlenstoff wesentlich verschieden. Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob eine über die kritische Temperatur des Schwefelkohlenstoffs erhitzte Jodlösung das Jodspectrum des Joddampfes oder der Lösung zeigt. Es ergab sich, daſs bei gleichen Jodmengen in der Volumeinheit das Spectrum sich mit der Menge des Schwefelkohlenstoffs ändert. Durch Zusatz von genügend Schwefelkohlenstoff können die feinen Jodlinien zum Verschwinden gebracht werden. Aehnliche Versuche werden mit Brom angestellt.

δ	x (Jod)	x (Brom)	$\frac{x\text{ (Brom)}}{x\text{ (Jod)}}$
0,05	0,00300	0,0182	6,1
0,10	325	200	6,1
0,15	350	241	6,9
0,20	375	263	7,0
0,25	446	299	6,8
0,30	515	350	6,8
0,35	600	415	6,9
0,40	686	499	7,3
0,45	741	623	8,4
0,50	851	802	9,4

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 689—695.

In nebenstehender Tabelle sind die maximalen Jod- und Brommengen angegeben, welche 1 g Schwefelkohlenstoff von der Dichte δ, bezogen auf Wasser, beigemengt werden konnten, ohne dafs die eigentlichen Jodlinien auftraten. Es scheint hiernach, als wenn in einem solchen Dampfgemisch die Jod- resp. Brommolekeln in einer gewissen, einer Art Lösung entsprechenden Weise an die CS_2-Molekeln gebunden sind. Nun ist auch beobachtet worden, dafs Lösungen fester Körper, wie Schwefel, Jodkalium, Bromkalium, über die kritische Temperatur erhitzt, die festen Körper zum Theil in Lösung halten. Hier hat der Verfasser nun mit Lösungen von Jodquecksilber, HgJ_2, in Aether und Jodkalium in Alkohol befriedigende Resultate erhalten. Es lösen:

1 g Aetherdampf		1 g Alkoholdampf	
δ	HgJ_2	δ	KJ
0,020	0,0010	0,084	0,00083
0,053	16	0,147	0,00106
0,080	24	0,195	195
0,114	50	0,231	270
0,133	68	0,273	450

Der Verlauf der Löslichkeit ist bei diesen Salzen ähnlich dem bei Jod und Brom in Schwefelkohlenstoffdampf. *Bs.*

Bayrac et Ch. Camichel. Sur l'absorption de la lumière par les dissolutions d'indophénols [1]). — An zehn verschiedenen Indophenolen untersuchen die Verfasser die Absorptionsspectren. Alle Substanzen zeigen eine sehr helle, ziemlich schmale Bande im Roth, die sich mit zunehmender Concentration oder Schichtdicke immer mehr nach dem äufsersten Roth hin verschiebt. Das Hauptresultat wird in folgendem Satz ausgesprochen: Wenn man von den Körpern dieser Serie Gewichtsmengen, die den Molekulargewichten proportional sind, in denselben Mengen desselben Lösungsmittels auflöst, so nimmt die rothe Bande in den verschiedenen Spectren dieselbe Stellung ein. Die Verschiebungen dieser Bande lassen sich also für Normalitätsbestimmungen verwerthen. *Bs.*

W. Spring veröffentlichte eine Arbeit *über die Absorptionsspectren von einigen ungefärbten organischen Substanzen und deren Beziehung zur Molekularstructur* [2]). — Der Verfasser untersuchte 51 Körper und zwar: Wasser, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-,

[1]) Compt. rend. 122, 193—195. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 3, 437.

Isobutyl- und Amylalkohol; ferner: Glycerin, Saccharoselösung, Aethyl-, Aethylamyl-, Ameisensäureäthyl-, Essigsäuremethyl-, Essigsäureäthyläther; Essigsäureisobutyl-, Essigsäureamyl-, Benzoësäureäthylester; Aceton, Benzoëaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bromäthyl, Jodäthyl, Chloräthylen, Bromäthylen, Chloramyl, Bromamyl, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Trinitrophenol, Nitronaphtalin(lösung), Binitronaphtalin(lösung), Ligroin, Petroleum (rectificirt), Amylen, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Terpentinöl; endlich: Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure (Lösungen). Diese organischen Verbindungen, als farblos geltend, geben keine Absorptionsbanden im Spectrum, wenn ihr Molekül eine Kohlenstoffkette bildet, um welche die heterologen Atome oder Atomgruppen gleichmäfsig oder symmetrisch gelagert sind. Wenn aber im Gegentheil diese Atome oder Atomgruppen an einem Kettenende gruppirt oder vereinigt sind, so geben die betreffenden Stoffe Bandenspectren. Die Zahl dieser Banden steht in directem Verhältnifs mit der Zahl der CH-Gruppen, welche man in Molekel unterscheidet, z. B. ein zusammengesetzter Aether giebt zwei Banden, von denen die eine correspondirt mit dem Säureradical, während die andere dem Alkoholradical entspricht. Ist jedoch Säure oder Alkohol isolirt, so giebt jeder nur eine Bande. Die Anordnung dieser Banden ist eine specielle für jede Gruppe und erhält sich häufig für jede von ihnen, wie auch immer die chemische Stellung der zweiten Gruppe sein möge, mit welcher sie verbunden ist. Sie ist zum mindesten charakteristisch für die Substanzen, in welchen die Bindungen einen gewissen Grad von Complication nicht überschreiten. Wenn bei zwei Gruppen die Bindung eine genügend interne ist, dafs der Einflufs der einen sich bei der anderen fühlbar macht, so werden die den einzelnen Gruppen angehörigen Banden verschoben und haben sogar Neigung, sich zu einer gemeinsamen Bande zu vereinigen. *Er.*

Einen neuen, sehr einfachen *Apparat zur spectralanalytischen Prüfung von Gasen* beschrieb M. Berthelot[1]). Derselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen Capillarrohre, durch welches ein dünner Platindraht gezogen wird, und welches sich in einer mit Quecksilber gefüllten Glaswanne befindet. Ueber das lothrechte Ende dieses Rohres ist ein mit Quecksilber gefülltes, oben geschlossenes, 10 bis 12 cm langes Rohr von 7 bis 12 mm Durchmesser angebracht, welches am obersten Ende einen Platindraht

[1]) Compt. rend. 124, 525.

eingeschmolzen enthält. Die beiden in der weiten Röhre befindlichen Platindrahtenden bilden die Elektroden. Man läfst das Gas (einige Cubikcentimeter) in die weite Röhre durch das Quecksilber eintreten und den Funken durchschlagen, wobei man durch Heben und Senken des weiten Rohres und der Capillarröhre den Gasdruck und die Entfernung der Elektroden zu verändern vermag. *Er.*

Die Aron'sche *Quecksilberlampe*, welche darin besteht, dafs auf einem U-förmigen luftleeren Rohre, dessen beide Schenkel mit Quecksilber gefüllt sind, ein Gleichstrom geschickt wird, welcher einen Lichtbogen erzeugt, eignet sich wegen der hellen Quecksilberlinien, welche das Spectrum dieser Lichtquelle zeigt, sehr gut zu spectroskopischen Beobachtungen als Normallicht. E. Gumlich[1]) verbesserte die Lampe zu diesem Zwecke, indem er ihr eine andere Form gab und die Anwendung von Cadmiumamalgam ermöglichte. *Er.*

Ueber das *Auflösungsvermögen von Gitterspectrographen und die Breite von Spectrallinien* handelt eine Abhandlung von Wadsworth[2]). *Er.*

Ueber die *Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen* veröffentlichten C. Runge und F. Paschen[3]) eine umfangreiche Arbeit. Die Genannten untersuchten zum Zwecke physikalisch-theoretischer Studien die Spectren der genannten Elemente in Geifslerröhren und fanden, dafs die Compoundspectren einen vollkommen gesetzmäfsigen Bau zeigen, indem die Linien sich zu Serien vereinigen lassen, welche den von Rydberg und von Kayser und Runge angegebenen Gesetzen folgen. Mit wachsendem Atomgewicht rückt das Spectrum im Ganzen genommen nach gröfseren Wellenlängen vor, ähnlich, wie es bei den Serienspectren von verwandten chemischen Elementen beobachtet worden ist. *Er.*

M. W. Travers[4]) bestreitet die Richtigkeit der Annahme, dafs das Helium kein einheitlicher Körper sei, weil es, wie Runge und Paschen beobachteten, nachdem es einige Zeit der Entladung ausgesetzt war, anders leuchtete als früher. Er wies nach, dafs dies von der Druckänderung durch Absorption des Heliums vom Platin der Elektroden herrührt, und dafs das ganze Helium absorbirt wird, nicht nur ein Theil. — Argon wird nach seinen Beobachtungen im Gegensatz zu jenen von Kayser und Friedländer[5]) niemals beträchtlich vom Platin absorbirt. *Er.*

---

[1]) Ann. Phys. 61, 401. — [2]) Daselbst. S. 604. — [3]) Ann. Phys. 61, 671—686. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 449—453. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1529.

Das *Spectrum des Argons* studirten John Trowbridge und William Richards [1]). Die Verfasser theilen die Resultate ihrer Beobachtungen bezüglich des Zustandekommens der beiden Spectren (rothes und blaues) mit. *Er.*

A. Hagenbach [2]) versuchte das Helium aus Cleveïtgasen durch Diffusion zu trennen und stellte Spectrumphotographien der Diffusionsproducte her, ohne dafs ein positives Ergebnifs damit erzielt worden wäre. Hagenbach konnte Runge und Paschen's Angaben, nach welchen die gelbe *D*-Linie bei Diffusion zuerst auftritt, nicht bestätigt finden. *Er.*

Rydberg veröffentlichte eine Arbeit über *„die Constitution des rothen Argonspectrums"* [3]) auf Grund der Wellenlängenmessungen von Kayser, sowie von Eder und Valenta. *Er.*

Ueber die Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper schreibt F. Paschen [4]). Die sehr umfangreiche Publication ist physikalisch-theoretischer Natur und müssen wir deshalb auf die Originalpublication verweisen. *Er.*

Das *Spectrum des Kohlenstoffs* wurde von F. Exner und Haschek (siehe S. 217) und von A. de Gramont untersucht. Gramont [5]) fand, dafs die gewöhnliche Kohle selbst nach der Behandlung mit Säuren stets Unreinigkeiten, wie Cu, Ba, Fe, enthalte, dafs aber der sibirische Graphit das reine Kohlenstoffspectrum ergebe. Mit geschmolzenen Salzen konnte Gramont das Swan'sche Spectrum auch in Spuren niemals erhalten, nur das Linienspectrum des Kohlenstoffs erschien neben dem des betreffenden Metalles. Er führte seine Versuche in einer Atmosphäre von H und anderen Gasen durch. Dabei zeigte der reine Kohlenstoff stets eine Linie $\lambda = 609{,}70$, welche er jedoch nicht in den Spectren der geschmolzenen Salze finden konnte. [Diese Linie gehört nicht dem Kohlenstoff an. Die Ref. [6]).] Gramont giebt eine Zeichnung der von ihm benutzten Apparatik zur Herstellung des Funkens im Wasserstoffstrome. *Er.*

John Trowbridge. Carbon and oxygen in the sun [7]). — Hutchins und der Verfasser haben das Spectrum des Kohlenstoffs in der Sonne gefunden, haben aber gleichzeitig bemerkt, dafs dasselbe durch die Linien anderer Metalle, speciell des Eisens, fast verdeckt wird. Der Verfasser hat nun den elektrischen Licht-

---

[1]) Phil. Mag. **43**, 77—83. — [2]) Ann. Phys. **60**, 124. — [3]) Astrophys. J. **6**, 338. — [4]) Ann. Phys. **61**, 662—723. — [5]) Compt. rend. **125**, 172. — [6]) Eder-Valenta, Das Spectrum des Kohlenstoffs und Siliciums. Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1893. — [7]) Phil. Mag. [5] **41**, 450—454.

bogen zwischen reiner Kohle und zwischen solcher, welche 28 Proc. Eisen gleichmäfsig vertheilt enthielt, hergestellt und deren Spectra verglichen und gefunden, dafs in der That die Linien des Kohlenstoffs durch die des Eisens fast verdeckt werden. Nebenbei konnte er auch constatiren, dafs bei denselben Strombedingungen der Lichtbogen zwischen reinen Kohlen nur die Hälfte der Länge annehmen konnte, als zwischen den Eisen enthaltenden. Ferner hat er beobachtet, dafs die Intensität der Lichtentwickelung des Bogens am gröfsten in einer Sauerstoffatmosphäre wird, während sie bei Mangel an solchem stark abnimmt. Die Gegenwart von Sauerstoff in der Sonne ist auf Grund von spectroskopischer Untersuchung von Draper angenommen worden; Hutchins und der Verfasser konnten dessen Linien in der Sonne nicht entdecken. Ein Vergleich der Linien des Sauerstoffs mit denen des Eisens ergiebt ein Zusammenfallen oder Naheliegen vieler Linien, so dafs das Sauerstoffspectrum das des Eisens abschwächen müfste. Im Sonnenspectrum dagegen würden nur ganz wenig Linien des Eisens mit denen des Sauerstoffs zusammen fallen; es müfste also, auch wenn Sauerstoff vorhanden ist, dort keine merkliche Abschwächung der Eisenlinien eintreten. Trotzdem nun aber der Verfasser Sauerstoff auf der Sonne spectroskopisch nicht finden konnte, nimmt er dessen Existenz dort doch an auf Grund der Erkennbarkeit der Oxyde der seltenen Erden und der Thatsache der Verbrennung von Kohlenstoff auf derselben. Er meint, dafs das Licht der Sonne herrühre von dem Glühen des Kohlenstoffdampfes in einer Sauerstoffatmosphäre. *Ltm.*

A. de Gramont[1]) schreibt über seine Versuche, die Spectren der Hauptsalze der Alkalimetalle, wie sie bei der Dissociation dieser Salze auftreten, betreffend. Er fand in den Funkenspectren der geschmolzenen Natriumsalze die bereits von Lecoqu optisch beobachteten Linien, ohne auf die charakteristischen Linien im Ultraviolett, wie sie von Eder und Valenta[2]) beobachtet wurden, einzugehen. Dasselbe gilt vom Kaliumspectrum, in welchem er jedoch die schwache Linie 6117,5, welche Eder und Valenta Verunreinigungen zuschreiben, als wahre Kaliumlinie erklärt, welche stets dann auftritt, wenn der Funke durch geschmolzenes Kaliumsulfat schlägt. *Er.*

B. Hasselberg[3]) untersuchte mittelst Spectrumphotographie Rutil von verschiedenen Fundorten und fand, was die chemischen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 778—782. — [2]) Wien. Akad. Ber. 1894. — [3]) Bihang till. Kisvenska Vet.-Akad. 23, Nr. 3.

Analysen nicht ergeben hatten, dafs in fast allen Proben Vanad und Chrom enthalten war. Andererseits constatirte er das Auftreten von Vanad- und Titanlinien ($\lambda = 4444{,}40$ und 4441,90), welche in jedem der beiden Spectren vorkommen, und entweder fast dieselbe Wellenlänge haben oder coincidiren (vielleicht einem gemeinsamen Elemente zukommen? Anm. der Ref.). Der Anatas von Reinenthal in der Schweiz war frei von Vanad, wies aber diese Linien dennoch auf. *Er.*

William Huggins und Msr. Huggins[1]) schrieben „*über das Verhalten der Linien H und K im Calciumspectrum*". Diese Linien, denen bekanntlich die Wellenlänge $\lambda = 3968{,}6$ und 3933,8 zukommt, wurden bezüglich ihrer Intensität gegenüber anderen Ca-Linien bezüglich ihrer relativen Intensität bei verschiedenem Dampfdruck (viel oder wenig Ca an den Elektroden etc.) verglichen. Sie beobachteten stets das Auftreten der Linien *H* und *K*, während bei stärkerer Verdünnung zuerst die Linie $\lambda = 4227$ und dann diejenigen 3706 und 3737 zurücktraten. Die Autoren erwähnen auch die früheren Versuche von Lockyer, Kayser und Runge, sowie Humphrey und Mohler's Versuche über die Einwirkung von hohem Druck auf die Wellenlänge der Linien, welche constatirten, dafs *H* und *K* um die Hälfte so starke Verschiebung erleidet, als die blaue Ca-Linie 4226. *Er.*

Gustav A. Hemsalech[2]) untersuchte einige rothe Linien, welche dem Aluminium zukommen (Funkenspectrum) und deren Wellenlänge er mittelst Gitter- und Prismenapparat bestimmte. Er bezog seine Angaben auf die Lithiumlinie 6708,1 (Rowland) und die beiden Kaliumlinien 7665,6 und 7699,3 (Eder und Valenta). Die von ihm gemessene Gruppe von Aluminiumlinien umfafst die Linien von $\lambda = 6828{,}2$, 6842,6, 6928,7, 7042,5, 7057,9, welche mittlerer Intensität und mit Ausnahme der nebeligen Linie 6928,2 auch scharf sind. *Er.*

C. J. Lundström[3]) veröffentlichte Beobachtungen über *Flammenspectren, welche in schwedischen Bessemerwerken angestellt worden sind.* Diese Beobachtungen sind in den Bessemerwerken von Nykroppa, Hagfors, Langshyttan, Ulfshyttan und Domnarfvet angestellt worden. Die Abhandlung eignet sich nicht zum kurzen Referiren und die Details müssen daher im Original nachgesehen werden. *Cr.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 61, 433. — [2]) Phil. Mag. 44, 289. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 76—98.

Ueber einige Emissionsspectra des Cadmiums, Zinks, der Haloidverbindungen des Quecksilbers und einiger anderer Metalle macht A. Joves[1]) Mittheilung. Zink und Cadmium zeigen unter bestimmten Versuchsbedingungen bei mittelstarker elektrischer Erregung mehrere Emissionsbanden. Dieselben bestehen aus einzelnen vom weniger brechbaren zum brechbareren Ende an Intensität abnehmenden Linien. Bei sehr starker Erregung verschwinden dieselben. Die Halogenverbindungen des Quecksilbers zeigen sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Theil des Spectrums Banden; diese bestehen in manchen Fällen aus paarweise angeordneten Linien. Durchgreifende numerische Beziehungen haben sich aufstellen lassen. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabellen uud Zeichnungen niedergelegt. *Er.*

Lecoq de Boisbaudran[2]). — Der Autor bemerkt bezüglich des Goldspectrums, dafs die von ihm gefundenen und von anderen Spectralanalytikern nicht gefundenen oder berichtigten Linien seiner Ansicht nach dem Golde wirklich angehören müssen, in dem sich einige derselben auch im Funken ohne Flaschen, welcher durch Chlorgoldlösung schlägt, constatiren lassen. *Er.*

O. Lohse[3]) untersuchte den violetten Theil (von $\lambda = 4000$ bis 4600) einiger sehr linienreicher Metallspectren (Cer, Lanthan und Didym) mittelst eines Zimmtsäureäthylprismas à vision directe und veröffentlichte die betreffenden Wellenlängemessungen. *Er.*

. Exner und Haschek[4]) setzten ihre Untersuchungen *„über die ultravioletten Funkenspectren der Elemente“* fort. Untersucht wurden Blei, Zink, Zinn, Cadmium, Aluminium, Magnesium, Tellur, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Kohlenstoff, Kalium, Natrium, Bor und Eisen. *Er.*

Lichtbrechung und Drehung.

F. Zecchini. Ueber das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten[5]). — Von zahlreichen Flüssigkeiten und ihren Mischungen hat der Verfasser das specifische Gewicht und den Brechungsindex bestimmt und geprüft, ob sich das Brechungs-

---

[1]) Ann. Phys. 62, 30; Auszug aus der Inaug.-Dissertation. — [2]) Compt. rend. 124, 1419. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1897, S. 179. — [4]) Wien. Akad. Ber. 106, II, 54—68. — [5]) Gazz. chim. ital. 27, 358—383.

vermögen der Mischung aus dem Brechungsvermögen der Componenten nach der Mischungsregel genügend genau berechnen läfst, wenn man die Formel:

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{oder} \quad \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$$

der Berechnung des specifischen Brechungsvermögens zu Grunde legt. Es wurde ferner die Zusammensetzung der Mischung aus dem nach der einen oder anderen Formel gegebenen Brechungsvermögen berechnet und die Zahlen wurden mit den angewandten Mischungsverhältnissen verglichen. Zur Prüfung der Annahmen von Pulfrich wurde ferner untersucht, ob die „Contraction des Brechungsvermögens“:

$$\frac{N-N_v}{N},$$

wo N_v das berechnete, N das gefundene Brechungsvermögen der Mischung ist, gleich ist der Contraction des Volumens:

$$\frac{D-D_v}{D}$$

oder diesem Werthe proportional, so dafs

$$\frac{N-N_v}{N} = \frac{\alpha(D-D_v)}{D}$$

wäre. Endlich wurde berechnet, ob bei Bildung der einzelnen Mischungen Contraction oder Dilatation eintritt. Es wurden folgende Flüssigkeitspaare untersucht: Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Bromnaphtalin, Alkohol und Zimmtaldehyd, Schwefelkohlenstoff und Phenylrhodanid, Schwefelkohlenstoff und Zimmtaldehyd, Schwefelkohlenstoff und Jodmethylen, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphtalin, Schwefelkohlenstoff und Anethol, Phenylrhodanid und Anethol, Phenylrhodanid und Bromnaphtalin, Anethol und Zimmtaldehyd. Wenn zwischen dem specifischen Brechungsvermögen der Componenten und der Mischung einigermafsen beträchtliche Differenzen bestehen, läfst sich die Zusammensetznng der Mischung ziemlich gut aus den optischen Daten berechnen. Bei kleinen Unterschieden im specifischen Brechungsvermögen haben die Versuchsfehler einen so grofsen Einflufs auf das Resultat, dafs nichts Bestimmtes über die Geltung der Mischungsregel ausgesagt werden kann. Die Werthe von α der Gleichung von Pulfrich zeigen bei den einzelnen Flüssigkeitspaaren sehr beträchtliche Schwankung und nähern sich nur vereinzelt dem Werthe 1; in vielen Fällen sind sie negativ. Indessen

ist es möglich, dafs auch hier die Inconstanz ihre Ursache nur in dem grofsen Einflufs der Versuchsfehler hat. *Bdl.*

Alfred Edwin Tutton. Die Refractionsconstanten krystallisirter Salze[1]. — Gegen des Verfassers Schlufsfolgerungen aus seinen Versuchen über die Molekularbrechungen von Sulfaten und Doppelsulfaten von Kalium, Rubidium und Cäsium hat Pope einige Einwendungen erhoben, die der Verfasser widerlegt. Der Satz, dafs die Molekularrefractionen krystallisirter Salze eine additive Natur hätten, rührt weder von Pope, noch vom Verfasser her, sondern ist schon früher von Gladstone und von Perrot ausgesprochen worden. Als mittleren Brechungsindex hat der Verfasser das Mittel von α und γ, und nicht das arithmetische Mittel von α, β und γ angeführt, weil bei der geringen Doppelbrechung der untersuchten Salze bei beiden Brechungsweisen praktisch dieselben Zahlen sich ergeben. Dafs die Molekularbrechung von Wasser bei 20° von der des Eises bei 0° verschieden ist, kann bei dem exceptionellen Verhalten des Wassers in allen Eigenschaften und bei dem Temperaturunterschied nicht als Beweis dagegen angeführt werden, dafs der Brechungsindex einer Substanz im gelösten und krystallisirten Zustande nahezu derselbe ist. *Bdl.*

J. Traube. Ueber die Atomrefractionen des Stickstoffs[2]. — Wenn man der Berechnung der Atomrefraction des dreiwerthigen Stickstoffs diejenigen Werthe der Atomrefractionen der übrigen Elemente zu Grunde legt, die sich dem Verfasser aus den Molekularvolumen ergeben haben, so erhält man für den dreiwerthigen Stickstoff weit constantere Zahlen, als sich aus den Brühl'schen Werthen ergeben. Der Mittelwerth ist für die Wasserstofflinie *C* 2,63 und für *D* 2,65. Recht beträchtliche Ausnahmen zeigen Benzolderivate, die den Stickstoff in der Seitenkette haben, ferner Pyridinderivate, Chinolinderivate und tertiär substituirte aromatische Amine. Für den in Nitro- und Nitrosoverbindungen, in Azoverbindungen, in Oximen, in Isocyanaten und in Ammoniumverbindungen enthaltenen Stickstoff ergeben sich gleichfalls bei Zugrundelegung der Atomrefractionswerthe des Verfassers constantere Werthe, als wenn man von den Brühl-schen Atomrefractionen ausgeht. Der Stickstoff dieser Verbindungsclassen hat eine Atomrefraction, die wenig vom Mittelwerthe 3,77 für Natriumlicht abweicht. Der Verfasser glaubt nicht, dafs die hohen Refractionswerthe der Oxime aus der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zu deuten sind. *Bdl.*

---

[1] Chem. Soc. J. 71, 235—237. — [2] Ber. 30, 43—47.

J. Traube. Ueber die Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen[1]. — Bei der Berechnung der Refractionswerthe der CH_2-Gruppe aus der Zunahme der Molekularrefraction in den homologen Reihen findet man kleinere Werthe, wenn man die Differenzen der Anfangsglieder der homologen Reihen nimmt, als wenn man die Differenzen der höheren Glieder allein berücksichtigt. Es müssen wegen des störenden Einflusses der Association in den Anfangsgliedern bei der Berechnung der Atomrefractionen die Anfangsglieder unberücksichtigt bleiben. Es ergeben sich dann für die Atomrefraction Werthe, die den aus den Volumen berechneten Werthen erheblich näher stehen, als die ursprünglich von Brühl berechneten Zahlen. *Bdl.*

J. W. Brühl. Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser[2]. — Die Atomrefraction und Dispersion des Sauerstoffs ist im Wasserstoffsuperoxyd gröfser als im Wasser, und im molekularen Sauerstoff gröfser als im Wasserstoffsuperoxyd. Man könnte diese Zunahme auf die Wirkung der gröfseren Ansammlung von Sauerstoff im Molekül zurückführen. Vergleicht man aber die Atomrefraction und Atomdispersion des Sauerstoffs im Aethyläther, Acetat, Orthoameisensäureäther und Orthokohlensäureäther, in welchen die Menge des an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffs von 1 bis 4 steigt, so findet man nur geringe unregelmäfsige Schwankungen dieser Werthe um einen Mittelwerth. — Wenn Wasserstoffsuperoxyd nur aus zwei Wasserresten HO bestände, und die Formel HO–OH besäfse, so wäre es dem Hydrazin vergleichbar. Hätte auch Hydrazin eine starke andere Bindung zwischen den NH_2-Resten, als die der Formel $H_2N{-}NH_2$ entsprechende, so würde es wahrscheinlich mit Wasser nicht ein molekulares Aggregat, sondern eine atomistische Verbindung geben und eine solche würde eine andere Atomrefraction des Stickstoffs bewirken als die im Hydrazin vorhandene. Es ist aber die Molekularrefraction des Hydrazinhydrats fast genau gleich der Summe der Molekularrefractionen von Hydrazin und Wasser. Es hat somit Hydrazinhydrat nicht die Formel $H_2N.\overset{v}{N}H_3.OH$. Es verhält sich optisch ebenso wie die Hydrate anderer Amine, z. B. das Aethylendiaminhydrat, dessen Molekularrefraction gleichfalls gleich der Summe der Molekularrefractionen von Aethylendiamin und von Wasser ist. Die Molekularrefraction und Moleculardispersion des Hydrazins ist gleich der Summe der Refractionen

[1] Ber. 30, 39—42. — [2] Daselbst, S. 162—172.

und Dispersionen zweier Gruppen NH_2. Bei den substituirten Hydrazinen und bei dem Hydroxylamin sind die Molekularrefractionen ebenfalls gleich der Summe der Refractionen und Dispersionen der Gruppen R_2N und NH_2 resp. OH und NH_2. Dagegen ist die Molekularrefraction des Wasserstoffsuperoxyds gröfser als die Refraction und Dispersion zweier Gruppen OH, und daraus folgt, dafs die beiden Hydroxylgruppen anders an einander gebunden sind als zwei Gruppen NH_2 oder als die Gruppen NH_2 und OH im Hydroxylamin. Während ferner die Atomrefraction des Stickstoffs im Stickstoffgase kleiner ist als die Atomrefraction im Ammoniak, den Aminen, den Hydrazinen und den Hydroxylaminen, in denen sie nahezu gleich sind, ist die Atomrefraction des Sauerstoffs im Sauerstoffgase gröfser als im Wasserstoffsuperoxyd und im Wasser, und auch hieraus ergiebt sich eine Verschiedenheit in der Art der Bindung der Atome im Sauerstoffmolekül und im Wasserstoffsuperoxyd gegenüber der Bindung des Stickstoffs. Der Verfasser nimmt deshalb an, dafs das Wasserstoffhyperoxyd eine Verbindung des vierwerthigen Sauerstoffs ist und die Formel H–O≡O–H besitzt. *Bdl.*

J. H. Gladstone and W. Hibbert. The Molecular Refraction of Dissolved Salts and Acids. Part II [1]). — Die Arbeit sucht zur Beantwortung folgender Fragen beizutragen: 1. Hat ein Salz die gleiche Molekularrefraction im krystallisirten und im gelösten Zustande? 2. Inwiefern ist die Refraction abhängig von dem angewandten Lösungsmittel? Die Werthe für festes Salz und Lösung sind in der Regel sehr nahe gleich. Unterschiede unter 1 Proc. fallen noch in die Versuchsfehler. Viel gröfsere Unterschiede, 3 bis 4 Proc., welche nur in wenigen Fällen sich finden, sollen möglicher Weise auf eine ungenaue Kenntnifs der Dichte des gebrauchten Krystalles zurückzuführen sein. Auch Krystallwasser zeigt sehr nahe die gleiche Molekularrefraction wie flüssiges Wasser. Dem gegenüber aber zeigen sich doch beträchtliche Abweichungen, je nach der Natur des Lösungsmittels, doch glauben die Verfasser, dafs dieselben auf Bildung neuer Molekülgattungen zurückzuführen seien. *Bs.*

D. Dijken. Die Molekularrefraction und Dispersion äufserst verdünnter Salzlösungen unter Berücksichtigung der Dissociation [2]). — Mit Hülfe des von Borgesius construirten Molekularrefractometers werden Refraction und Dispersion verdünnter Lösungen von Ammonium-, Magnesium- und Zinknitrat, -sulfat und Chlorid,

[1]) Chem. Soc. J. 71, 822—833. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 81—113.

sowie von Chlorkalium untersucht. Sowohl die Differenzen der Atomrefractionen der Metalle, wie die Differenzen der Molekularrefractionen der Säureradicale erweisen sich als constant, dagegen findet sich bei der Dispersion keine solche gute Uebereinstimmung. Die Dispersion erscheint mehr von dem Anion abhängig als vom Kation. Aufserdem enthält die Arbeit genaue Dichtebestimmungen der verdünnten Salzlösungen. *Bs.*

W. A. Kowalewsky. Ueber das Atomvolum und die Molekularrefraction in den Chloranhydriden der Alkylphosphorsäuren [1]. — Der Verfasser untersuchte die Chloranhydride der Aethyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Methyl- und Propylphosphorsäure. Die drei ersteren hatte schon früher N. Menschutkin (Ann. Chem. **139**, 343) aus Phosphortrichlorid und den entsprechenden Alkoholen dargestellt, die beiden letzteren wurden vom Verfasser auf demselben Wege neu erhalten. Das Chloranhydrid der Methylphosphorsäure bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 95 bis 96°; bei 0° beträgt das spec. Gew. 1,4275, bei 20° 1,3980; der Ausdehnungscoëfficient bei 10° ist 0,00147, der Brechungscoëfficient $[n]_D$ (bestimmt im Pulfrich'schen Refractometer bei 20°) 1,47725; Aequivalent der Refraction 26,89. Die Dichte dieses, sowie der anderen Chloranhydride wurde nach R. Schiff (Ann. Chem. **220**, 71) bestimmt. Das Chloranhydrid der Propylphosphorsäure stellt auch eine farblose Flüssigkeit dar, die an der Luft beständiger ist, als die vorige. Der Siedepunkt liegt bei 143° bis 145°. Die Dichten bei 0° und 20° betragen 1,2495 und 1,2278, der Ausdehnungscoëfficient bei 10° 0,00108, der Brechungscoëfficient n_D bei 20° 1,46604 und Refractionsäquivalent 36,39. Aus den Dichten — und unter Heranziehung der von H. Kopp für die einzelnen Elemente angegebenen Atomvolume — wurde dann in den angeführten fünf homologen Verbindungen das Atomvolumen des Phosphors berechnet; dabei wurde aber kein constanter Werth erhalten, sondern das Atomvolumen schwankte zwischen 18,59 und 23,31; da sich gleichzeitig zeigte, dafs die Differenzen der specifischen Volume der homologen Verbindungen nicht die nach den Kopp'schen Zahlen für die Atomvolume des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (11 resp. 5,5) zu erwartende Differenz 22, sondern im Mittel 20,57 aufweisen, so wurde das Atomvolum des Phosphors unter der Annahme berechnet, die Atomvolume des Kohlenstoffs seien 10,29

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 217—222; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 333—334.

resp. 5,14; bei dieser Berechnung erhält man dann in der That für Phosphor nahezu constante Werthe: der mittlere Werth 24,56 stimmt mit anderen Beobachtungen. Für die Berechnung der Atomrefraction des Phosphors wurden einerseits die von Conradi (Zeitschr. physik. Chem. 3, 210), andererseits die von Traube (dieser JB., S. 220) für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor angegebenen Atomrefractionen benutzt. Mit Hülfe der ersteren ergiebt sich im Mittel als Atomrefraction des Phosphors 7,92, mit Hülfe der letzteren 7,52. Zecchini hatte für Phosphor im Chloranhydrid der Aethylphosphorsäure 8,1, im Phosphortrichlorid 8,32 gefunden (JB. f. 1892, S. 480). *Br.*

B. Walter. Ueber die Brechungsexponenten des festen Fuchsins[1]). — Walter weist auf die vorzügliche Uebereinstimmung hin, in welcher sich die aus seinen Versuchen über elliptische Polarisation mit Hülfe der Cauchy'schen Theorie berechneten Brechungsexponenten des festen Fuchsins mit den von Pflüger an spitzwinkligen Prismen direct gemessenen Zahlen befinden. Es wird z. B.:

Linie	*D*	ca. *E*	*F*	ca. $F\,^1/_2\,G$
Walter	2,68	1,91	1,07	0,85
Pflüger	2,64	1,95	1,05	0,83

Damit zeigt sich, dafs die Cauchy'sche Theorie, wie sie die optischen Eigenschaften der Metalle mit genügender Genauigkeit darstellt, dasselbe auch für Stoffe mit Oberflächenfarben (Schillerstoffe) zu leisten vermag. *Bs.*

P. Walden. Ueber ein neues, die Drehungsgrösse steigerndes Mittel[2]). — Für seine Untersuchungen über die wechselseitige Umwandlung optischer Antipoden bedurfte Walden ein Mittel, welches 1. das Zeichen der Drehung constant werden, und 2. die Gröfse der Drehung nach Möglichkeit steigern liefs, ohne dafs seine Anwendung zu umständlich wäre. Ein solches Agens wurde in den Uranylsalzen gefunden, von denen das Acetat und das Nitrat, namentlich aber das letztere wegen seiner hohen Löslichkeit geeignet ist. Die Untersuchung, die sich auf Aepfelsäure, Weinsäure, Chlor- und Brom-Bernsteinsäure und Chinasäure erstreckte, ergab das Resultat: 1. Alkalische Uranylsalzlösung ruft sowohl in wässerigen als auch alkoholischen Lösungen eine erheb-

[1]) Wiedem. Ann. 57, 394—396. — [2]) Ber. 30, 2889—2895.

liche Steigerung der Drehung optisch activer Säuren hervor. 2. Diese Steigerung ist gebunden an das gleichzeitige Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Säure; — sie ist 3. am höchsten, wenn auf *eine* Molekel der Oxysäure mindestens eine Molekel Uranylsalz und die zur Neutralisirung der Carboxylgruppen, sowie der mit dem Uranylrest verbundenen Säuremengen erforderliche Quantität Alkali vorhanden ist. *Bs.*

William Jackson Pope and Frederic Stanley Kipping. Enantiomorphism [1]). — Die Verfasser bestätigten zunächst die Beobachtung von Landolt [2]), dafs ein nur im festen Zustande optisch activer Körper aus seiner inactiven Lösung in gleicher Anzahl rechte und linke Krystalle absetzt — und zwar erfolgten ihre Beobachtungen an Natriumchloratkrystallen. Eine mit einer optisch activen Substanz versetzte Lösung dagegen begünstigt die Abscheidung von Krystallen mit einem bestimmten Drehungssinn; so schieden sich aus einer 5 Proc. Dextrose oder auch 5 Proc. Mannit enthaltenden Lösung mehr linke, aus einer 5 Proc. Isodulcit enthaltenden Lösung mehr rechte Krystalle von Natriumchlorat ab. Verfasser glauben, dafs es vielleicht auf diese Weise gelingt, asymmetrische Kohlenstoffatome in solchen Verbindungen nachzuweisen, die wegen der compensirenden Wirkung der vier an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen keine Drehung zeigen. Vielleicht dürfte auch nach dieser Methode eine Trennung optischer Antipoden, die nur Gemenge, keine racemischen Verbindungen bilden, und sogar auch vielleicht eine Trennung der Bestandtheile racemischer Verbindungen gelingen. *Br.*

William Jackson Pope. On some substances which exhibit Rotatory Power both in the Liquid and Crystalline States [3]). — Zu den bekannten Substanzen, die im krystallisirten und im gelösten Zustande die Polarisationsebene des Lichtes drehen, fügt der Verfasser die Beschreibung zweier neuer von Kipping dargestellter Körper hinzu, von denen aber der eine — die Transcamphotricarbonsäure — nur scheinbar optisch activ ist; die scheinbar hexagonalen Krystalle sind nämlich aus zweiaxigen Blättchen zusammengesetzt und geben dieselbe Erscheinung wie die Glimmercombination von Reusch. Der andere Körper — die Cis-π-camphansäure — ist dagegen wirklich hexagonal und activ. Die Krystalle drehen das Licht, so wie die amorphe Substanz und die Lösung nach links. Der Drehungswinkel wurde nicht

---

[1]) Chem. News 75, 45—46. — [2]) Ber. 29, 2404. — [3]) Chem. News 73, 267—268.

gemessen und nur aus der Interferenzfigur das Vorhandensein optischer Activität entnommen. *Br.*

R. Přibram u. C. Glücksmann. Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Salzlösungen [1]). (I. Mittheilung.) — Die Verfasser discutiren zunächst eingehend den Werth der Darstellung der specifischen Drehung wässeriger Lösungen in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalte durch empirische Formeln. Hierbei ist besonders vor Extrapolation nach beiden Richtungen zu warnen, die sowohl für die specifische Drehung des reinen gelösten Stoffes, als auch für die der unendlich verdünnten Lösung leicht zu falschen Resultaten führen kann. Aber auch bei der Interpolation ist eine gewisse Vorsicht nothwendig, da Unstetigkeiten im Verlaufe des Drehungsvermögens eintreten können und die beobachteten Werthe gar nicht durch eine einzige, sondern durch zwei verschiedene Gleichungen dargestellt werden müssen. Ein solcher Fall liegt nach den Verfassern bei Nicotinlösungen vor, die nahe bei dem Punkte gröſster Contraction eine Unstetigkeit der specifischen Drehung aufweisen. *Bs.*

R. Přibram u. C. Glücksmann. Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Salzlösungen [2]). (II. Mittheilung.) — Nachdem bei Nicotinlösungen ein gewisser Zusammenhang zwischen Volumänderung und polarimetrischem Verhalten wahrscheinlich gemacht war, wird Aehnliches für die Lösungen von Rubidiumtartrat gezeigt. Verdünnte Rubidiumtartratlösungen zeigen eine wesentlich geringere Drehung, als der von Rimbach aus Beobachtungen an concentrirteren Lösungen abgeleiteten Formel entspricht. Die Unstetigkeit im Verlauf der polarimetrischen Curve liegt wieder sehr nahe beim Dichtemaximum der Lösung. Die Verfasser weisen darauf hin, daſs, wie hier also die Rimbach'sche Gleichung für das Rubidiumtartrat im Stich läſst, Aehnliches mit Sicherheit auch bei anderen der Fall sein dürfte, z. B. bei Landolt's Nicotincurve, Thomsen's Kaliumtartratcurve. *Bs.*

Horace T. Brown and Spencer U. Pickering. Thermal Phenomena attending the Change in Rotatory Power of freshly prepared Solutions of certain Carbohydrates, with some Remarks on the Cause of Multirotation [3]). — Manche Kohlehydrate zeigen sofort nach Herstellung ihrer wässerigen Lösung ein anomales

[1]) Monatsh. Chem. 18, 303—327. — [2]) Daselbst, S. 510—526. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 756—783.

optisches Drehungsvermögen, welches sich allmählich ändert und schliefslich einem Endwerthe sich nähert. Da aber weder das Drehungsvermögen zu Anfang stets *doppelt* so grofs, ja überhaupt nicht einmal immer *gröfser* ist als das im Endzustande, so halten die Verfasser die Bezeichnung Birotation für verfehlt und nehmen einem Vorschlage von Parkus und Tollens entsprechend den Ausdruck Multirotation für diese Erscheinung an. Zweck der Untersuchung war, zu untersuchen, ob diese Aenderungen des Drehungsvermögens mit Wärmetönungen verbunden sind. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zucker (anhydrisch)	Spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$		Entsprechende Wärmetönung	
	unstabil α	stabil β	für 1 g	für 1 g-Molekel
Dextrose	107,0°	52,5°	+ 0,588 cal.	+ 106 cal.
Maltose	117,5°	138,0°	—	—
Lävulose	?	— 92,0°	— 4,64 „	— 835 „
Milchzucker	88,9°	55,2°	+ 0,19 „	+ 34 „

Auch die Lösungswärmen sind bestimmt worden und in folgender Tabelle wiedergegeben:

Substanz	Lösungswärme	
	für 1 g	für 1 g-Molekel
Dextrose (Hydrat)	— 23,97 cal.	— 4746 cal.
Maltose „	— 10,15 „	— 3654 „
Lävulose zu unstabiler Lösung .	— 10,53 „	— 1895 „
„ „ stabiler Lösung . .	— 5,89 „	— 1060 „
Milchzucker (Hydrat)	— 11,52 „	— 4147 „
„ , anhydrisch . . .	— 5,35 „	— 1830 „
Rohrzucker	— 27,9 „	— 954 „

Die Verfasser gelangen bei Discussion der bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand, sowie ihrer Versuche zu dem Schlufs, dafs die Aenderung der optischen Activität einer intramolekularen Umlagerung unter Wasseraddition ihren Ursprung verdankt und machen zur Prüfung ihrer Anschauung einige calorimetrische Versuche mit Acetaldehyd und Wasser. Eine genauere Beschreibung der Mefsapparate findet sich: Chem. Soc. Trans. **51**, 293 und Phil. Mag. **29**, 252. *Bs.*

J. W. Rodger und W. Watson. Ueber die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Flüssigkeiten. I. Theil. Schwefelkohlenstoff und Wasser [1]). — Die Verfasser beschreiben zunächst eingehend die von ihnen zur Bestimmung der magnetischen Drehung benutzten Apparate (die sich im Auszug nicht beschreiben lassen) und im Anschlufs daran die angewandte Beobachtungsmethode. Messungen wurden von ihnen an Schwefelkohlenstoff und Wasser ausgeführt. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werthe führen zu folgendem Zusammenhang zwischen γ (Drehungswinkel in Minuten, der in einer Flüssigkeitssäule hervorgerufen wird, wenn die Differenz der magnetischen Potentiale an den Enden der Säule 1 C. G. S.-Einheit ist) und t (Temperatur) bei Schwefelkohlenstoff:

$$\gamma_t = 0{,}04347 - 0{,}0000737\,t,$$

bei Wasser:

$$\gamma_t = 0{,}01311 - 0{,}0000004\,t - 0{,}00000004\,t^2;$$

die Werthe weichen etwas von früher erhaltenen ab. Aus ihnen folgt, dafs es nicht zweckmäfsig ist, die magnetischen Drehungen von Flüssigkeiten auf die des Wassers zu beziehen; bei allen anderen Flüssigkeiten scheint sich nämlich die magnetische Drehung linear mit der Temperatur zu ändern. *Br.*

Photochemie.

Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes [2]) stellte Gibson Beobachtungen an. Die elektrische Leitungsfähigkeit vieler Körper wird durch Lichtwirkung erhöht, z. B. von Silber und Schwefel. Ultraviolettes Licht macht die Luft besser leitend, ebenso wirken Röntgenstrahlen auf die Luft. Phosphor, Schwefelquecksilber, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Bleioxyd etc. verändern sich im Lichte und werden leitfähig. Die photographischen Sensibilisatoren sind Aufnehmer von Halogenen und diese Producte leiten die Elektricität besser. Gibson ist der Ansicht, dafs bei photochemischer Zersetzung die neue Gruppirung der Elemente stets solcher Art sein mufs, dafs sie einen verminderten Widerstand bietet. Sind jene Schwingungen des Aethers, welche

[1]) Philos. Transact. of the Royal Soc. 186, I, 621; Zeitschr. physik. Chem. 19, 323—363. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 348.

wir Licht nennen, in der That elektromagnetische, so erscheint dieses Resultat als natürliche Folge. *Er.*

Ridwell[1]) führt das *Entstehen gröfserer Leitungsfähigkeit beim Belichten von Selen* auf die Bildung von Seleniden zurück, welche durch Berührung von Selen mit den Elektroden unter dem Einflusse des Lichtes entstehen. Kupfer mit einer dünnen Selenschicht bedeckt, unter einem Negative dem Lichte ausgesetzt, giebt eine photographische Copie, indem das Kupfer durch Selenidbildung an den belichteten Stellen angegriffen wird. Entfernt man den Ueberzug, so erhält man eine geätzte Platte. *Er.*

Jodoform mit Silberpulver gemischt, spaltet sich im Lichte unter Bildung von Jodsilber[2]). Pringsheim beobachtete, dafs die erste Wirkung, welche das Chlorknallgasgemisch durch plötzliche kurze Lichtwirkung (elektrischer Funke) erleidet, eine Volumvergröfserung ist, welche im Dunkeln sofort wieder verschwindet. Ursache derselben ist nicht die Wärme, in Folge dessen nimmt Pringsheim das Entstehen einer Zwischensubstanz an. Versuche, welche von A. Gauthier und Hélier[3]) mit Chlor und Wasserstoffgasmengen angestellt wurden, haben ergeben, dafs bei andauernder Lichtwirkung auf das trockene Gasgemenge anfangs eine Beschleunigung der Verbindung erfolgt, bis ein Maximum erreicht ist, worauf die Geschwindigkeit wieder abnimmt. Wasserstoff, sowie Chlor im Ueberschufs beschleunigen die Verbindung. Nach Wild und Harker ist hierbei sichtbares Licht wirksamer als ultraviolettes[4]). *Er.*

Nach den Untersuchungen von M. Bodenstein[5]) geht die *photochemische Zersetzung von Jodwasserstoffgas* unabhängig vom Drucke vor sich, dasselbe gilt von der Geschwindigkeitsconstante der Reaction. In der Kälte verläuft die Reaction monomolekular nach der Gleichung: $HJ = H + J$, und sehr einfach; bei 300 bis 500° jedoch bimolekular. Wärme wirkt wenig zersetzend auf Jodwasserstoffgas ein. *Er.*

C. J. Warden[6]) berichtet über die augenfällige Einwirkung des Lichtes auf die Krystallisation des Zinnjodürs. *Er.*

Nach Speransky[7]) ist *Chromrhodanür*, $Cr(CyS)_2$, in wässeriger Lösung lichtempfindlich, indem es seine Farbe ändert. Kaliumchromsulfocyanat ändert im Lichte seine Leitungsfähigkeit und seinen Gefrierpunkt, sowie sein chemisches Verhalten. *Er.*

---

[1]) Phil. Mag. 43. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 6, 97. — [3]) Compt. rend. 124, 1128. — [4]) Photogr. Arch. 1897, S. 34. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 23. — [6]) Pharm. J. Transact. [4] 4, 61. — [7]) Photogr. Arch. 1897, S. 132.

Tarugi[1]). Krystalle von *Wismuththioacetat*, $(CH_3CoS)_3Bi$, werden im Lichte braun. *Er.*

Hentschel[2]) fand, dafs Lösungen von Chlorstickstoff in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Perchlormethan im Lichte rasch zerfallen, im Dunkeln aber unverändert bleiben. *Er.*

Die Einwirkung des Lichtes auf Aether und auf Amylalkohol wurde von Jorissen und von H. Richardson und E. C. Fortley[3]) studirt. *Er.*

R. J. Friswell[4]) empfiehlt eine *Lösung von Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure als Photometersubstanz* zur Bestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes. Sonnenlicht schwärzt diese Lösung in wenigen Minuten, während dieselbe im Finstern unverändert bleibt. *Er.*

Gewisse *organische Bromide und Jodide spalten* nach den Untersuchungen von J. H. Kastle und W. A. Beatty *Brom und Jod ab*[5]), z. B. Benzoldibromsulfamid, sowie die Dichlor- und Dijodverbindungen des Benzolsulfonamids; das abgespaltene Chlor vermag Brom und Jod aus anderen organischen Verbindungen frei zu machen. *Er.*

E. Duclaux. Studien über die Wirkung des Sonnenlichtes[6]). — Das Ideal einer zur actinometrischen Bestimmung der chemischen Wirkung der Sonnenstrahlen verwendeten Flüssigkeit würde eine solche sein, welche klar und farblos ist, sich während der Reaction nicht verändert, keinen Niederschlag giebt, sich schliefslich leicht titriren läfst, ohne jedoch von den Wärmestrahlen beeinflufst zu werden. Diesen Bedingungen entspricht am ehesten noch die Oxalsäure, deren Zersetzung durch acidimetrische Bestimmungen verfolgt wurde. Vorher wurde bestimmt, wie viel von der in Lösung befindlichen Oxalsäure sich beim directen Erhitzen, unter dem Einflusse der Wärmestrahlen der Sonne und des aus der Luft absorbirten Sauerstoffs, in Kohlensäure und Wasser spaltet, ferner wurde der Einflufs der Concentration an $^1/_1$-, $^1/_2$-, $^1/_{15}$-, $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösungen studirt, wobei die concentrirten Lösungen sich weniger oxydirten, als die verdünnten. Auch die Gestalt der Gefäfse, das Alter der Lösung und die Jahreszeit wurden dabei in Betracht gezogen. Nach diesen Vorversuchen wurden im Jahre 1885 die actinometrischen Messungen selbst an verschiedenen Orten der Erde begonnen und fortgeführt.

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 316—328. — [2]) Ber. 30, 1434—1437. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 651. — [4]) Brit. J. Photogr. 1897, S. 517. — [5]) Amer. Chem. J. 19, 139—179. — [6]) Ann. Inst. Pasteur 10, 129—168; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 1048.

Dabei ergab es sich, dafs die chemische Wirkung, die die Sonnenstrahlen auf die Oxalsäurelösung ($^1/_{20}$-Normal) ausübten, vor allen Dingen von der geographischen Lage abhängt. Sie ist auch nicht an jedem Tage die gleiche, sondern nimmt mit der Länge der Tage proportional zu. *Rh.*

Alexander Pedler. Bemerkungen über die bleichende Wirkung des Lichtes auf Farbstoffe[1]). — Der Verfasser untersuchte in umfassender Weise die bleichende Wirkung des Lichtes auf verschiedene Farbstoffe und unter verschiedenen Bedingungen, wobei er von vornherein vier Möglichkeiten der Einwirkung ins Auge fafste: entweder verursacht das Licht als solches eine Zersetzung resp. Verflüchtigung des Farbstoffs, oder es befördert die Einwirkung der Bestandtheile der Luft (Sauerstoff, Ozon, Kohlensäure, Feuchtigkeit) auf den Farbstoff, oder drittens, es löst eine Wirkung des Gewebes, welches mit dem Farbstoff gefärbt ist, auf denselben aus (mit oder ohne Mithülfe der Luftbestandtheile), oder schliefslich, es begünstigt die Einwirkung von Mikroorganismen. Es wurden geprüft: neutrales Lackmus, Methylenblau, Methylgrün, Methylorange, Eosin und essigsaures Rosanilin — und zwar theils in Lösungen, theils auf Baumwolle, theils auf Asbest; sie wurden sowohl directem Sonnenlicht, wie auch diffusem Tageslicht ausgesetzt, und auch im Dunkeln aufbewahrt, und zwar theils in gewöhnlicher, theils in keimfreier Luft, theils nach sorgfältiger Entfernung der Luft. Aus den zahlreichen (nahezu 100) Versuchen, die zum Theil bis zu drei Jahren dauerten, ergab sich Folgendes: die Farbstoffe bleichen weder in diffusem Tageslicht oder Dunkelheit unter der freien Einwirkung der atmosphärischen Einflüsse, noch in directem Sonnenlichte bei Ausschlufs dieser Einflüsse. Das Bleichen erfolgt in Lösungen langsamer, als wenn die Farbstoffe auf organische Gewebe aufgetragen sind; ein Sterilisiren der Lösungen verlangsamt das Bleichen. Die in der Luft vorhandene Feuchtigkeit befördert das Bleichen unter dem Einflusse von Sonnenstrahlen. Aus diesen Versuchen wird vom Verfasser der Schlufs gezogen, dafs die bleichende Wirkung des Lichtes auf organische Farbstoffe auf einer Oxydation beruht. *Br.*

F. G. Kohl. Die assimilatorische Energie der blauen und violetten Strahlen des Spectrums[2]). — Verfasser hat eine verbesserte Methode ausgearbeitet, welche die Sauerstoffentwickelung chlorophyllhaltiger Pflanzentheile im Lichte zu messen gestattet.

---

[1]) J. of Asiatic. Soc. of Bengal 1895, II, S. 139; Ref.: Naturw. Rundsch. 11, 139. — [2]) Ber. deutsch. botan. Gesellsch. 15, 111—124.

Er zählt nicht blofs die Anzahl der pro Minute entwickelten Sauerstoffblasen, sondern mifst auch das Volumen einer jeden mit Hülfe eines Ocularmikrometers (unter der Annahme der Kugelgestalt der Blasen). Er findet mit Hülfe dieser „volumetrischen Blasenzählmethode“ folgende Relativzahlen für die verschiedenen Spectralgebiete:

Weifs	73,9
Roth ($\lambda = \infty - 620$)	32,1
Gelb ($\lambda = 590 - 570$)	9,2
Grün ($\lambda = 565 - 510$)	14,1
Blau ($\lambda = 490 - 430$)	18,5
Violett ($\lambda = 430 - 395$)	7,2

Die Zahlen weichen zum Theil von den früheren Resultaten Engelmann's und Reinke's ab: für Blau fand Reinke nur circa 12 Proc. der Wirkung des weifsen Lichtes, Verfasser und Engelmann dagegen weit mehr; für Gelb findet Verfasser nur circa 12 Proc., Engelmann circa 25 Proc.; für Violett findet Verfasser eine weit kleinere Wirkung als Engelmann. *Lt.*

Rigollot. Photoelektrische Untersuchungen [1]). — Sehr lichtempfindliche elektrochemische Actinometer lassen sich aus zwei Kupferplatten als Elektroden erhalten, die gleichmäfsig oxydirt, sulfurirt oder halogenirt sind und von denen die eine allein belichtet wird. Die elektromotorische Kraft ist bei kleinen Lichtstärken diesen proportional, wächst bei gröfseren aber schwächer. Die elektromotorische Kraft variirt mit dem Elektrolyten, während die Wellenlänge maximaler Empfindlichkeit vom Elektrolyten unabhängig ist. Mit optischen Sensibilisatoren, bestimmten Farbstoffen, findet durchgehende Erhöhung der elektromotorischen Kraft statt, doch bleibt die Lage des Maximums von der Natur des Farbstoffs abhängig, während die Natur der wirksamen Kupferverbindung irrelevant bleibt. Das Maximum in der Erhöhung der elektromotorischen Kraft liegt bei einer gröfseren Wellenlänge als das Absorptionsmaximum des Farbstoffs. *Bs.*

H. Luggin. Ueber die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Procefs [2]). — Die Erscheinung, dafs eine mit Halogensilber bedeckte belichtete Elektrode gegen eine ebensolche unbelichtete Potentialdifferenzen zeigt, ist schon von vielen Seiten untersucht worden. Luggin versucht die Lösung des Problems umgekehrt auf dem Wege zu ermitteln, dafs er einer mit Halogen-

[1]) Photogr. Arch. 38, 177—186; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 297. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 577—635.

silber überzogenen Platinelektrode alle möglichen verschiedenen Potentiale giebt und nun bei diesen die photoelektrische Leistung bestimmt. Bedarf es ohne Belichtung des Stromes I, mit Belichtung $I + i$, um das Elektrodenpotential constant zu halten, so ist i der der Lichtwirkung zuzuschreibende Photostrom. Diese Photoströme werden als Folge von Zersetzungsvorgängen erkannt, welche Bilder liefern. Die Photoströme nehmen mit steigendem Potential ab, so dafs man schliefslich zu Potentialen gelangt, wo dieselben Null werden oder sogar entgegengesetztes Vorzeichen annehmen. Dieselbe Elektrode kann also Ströme von verschiedenen Vorzeichen liefern, denen auch verschiedene chemische Processe entsprechen. Giebt die Elektrode Halogen ab, so haben wir positive oder normale Photoströme und Schwärzung des Silberhalogens. Photoströme, die Anionen zuführen, werden Solarisationsströme genannt. Normale Photoströme beginnen und enden mit der Belichtung, während Solarisationsströme einen charakteristisch abweichenden, zeitlichen Verlauf zeigen. Die normalen Ströme treten vorzüglich im blauen, die Solarisationsströme im gelben Lichte auf. Es zeigt sich eine weitgehende Analogie zwischen den photoelektrischen und den rein photochemischen Reactionen. Die Wahrnehmung, dafs bei normalen Strömen Schwärzung eintritt, wird durch den Nachweis ergänzt, dafs die Solarisationsströme und die dem Photographen geläufigen Solarisationserscheinungen in allen wesentlichen Punkten mit einander correspondiren. Auch das Gleichgewichtspotential ist von Wichtigkeit. Es ist eine für die drei Silberhalogene charakteristische Eigenschaft, welche Schlüsse auf die Bedingungen zur Bildung kräftiger normaler Bilder zuläfst und zugleich über die Neigung zur photoelektrischen und photographischen Solarisation orientirt. Luggin spricht sich durchaus für die chemische Theorie des latenten Bildes aus, welche der physikalischen gegenüber sehr im Vortheil ist, er bestreitet aber nicht die Möglichkeit der Mitwirkung einer rein physikalischen Eigenschaft. *Bs.*

E. J. Wall. Chromatic photography[1]. — Die älteste Methode, farbige Bilder auf photographischem Wege zu erzeugen, beruht auf der Eigenschaft des Chlorsilbers, bei der Belichtung durch farbige Strahlen Farbtöne anzunehmen. Da sich diese aber nur im Dunkeln halten, so ist die Methode unbrauchbar. Das zweite Verfahren von Lippmann, welches auf der Interferenz der Lichtstrahlen beruht, ist auch nicht für die Praxis geeignet.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 400—404.

Das einzig praktisch anwendbare Verfahren ist der dreifarbene Druck. Man stellt drei Negative dar, indem man das eine auf einer für Roth und Gelb empfindlichen Platte aufnimmt, wobei dem Objectiv eine gelbe Scheibe oder eine gelbe Lösung vorgeschaltet ist, das zweite auf einer für Gelb und Blau empfindlichen Platte mit grünem Lichtfilter und das dritte auf einer für Roth und Blau empfindlichen Platte mit violettem Lichtfilter. Die Farbe der Lichtfilter giebt die Farbe an, welche auf dem Negativ die belichteten Stellen bezeichnet. Stellt man nun mit diesen Negativen Druckplatten her, so kann man durch Uebereinanderdrucken mit den drei Platten, von denen jede ihre entsprechende Farbe aufdruckt, ein Bild erhalten, dessen Farben denen des Originals entsprechen. Zuerst druckt man mit Gelb, dann mit Roth, dann mit Blau. Die Farben müssen jedoch durchsichtig und sehr rein im Ton sein. Die Druckplatten werden dargestellt nach der Methode der Photolithographie, der Kollotypie oder der Typographie. Wenn man die Negative mit farbigen Gläsern bedeckt, sie auf einander legt und auf eine Wand projicirt, erhält man ebenfalls ein farbiges Bild. Dasselbe erreicht man durch Aufeinanderlegen farbiger Positive. *v. Lb.*

J. Precht. Diamidooxydiphenyl, ein neuer Entwickler[1]). — Als „Diphenal“ soll ein neuer photographischer Entwickler in den Handel kommen, Diamidooxydiphenyl, $NH_2 . C_6H_3(OH) . C_6H_4 . NH_2$, das als hervorstechendste Eigenschaft besitzt, einen aufserordentlichen Spielraum in der Expositionsdauer zu gestatten und selbst bei starker Ueberexposition kräftige Bilder zu liefern. Es soll die Bequemlichkeit des Rhodinals mit den Vorzügen der Eisen- und Pyrogallolentwickelung zeigen. *Bs.*

M. Heilbronner. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Bromsilbergelatine[2]). — Verfasser beweist durch Versuche, dafs die Härtung der Platten mit Formaldehyd nicht zur Schleierbildung Anlafs giebt. Er glaubt, dafs die Schleierbildung auf verschiedene beim Entwickeln auftretende Oxydationsstufen des Entwicklers selbst zurückzuführen ist. *Bs.*

Aus Versuchen, welche von A. Voller und B. Walter[3]) durchgeführt wurden, schliefsen die Genannten, dafs die Wellenlänge der X-Strahlen unter der Annahme, dafs sie eine dem gewöhnlichen Lichte gleichartige Erscheinung darstellten, auf welche

---

[1]) D. R.-P. Nr. 99960; Photogr. Arch. 38, 168—172; Ref.: Chem. Centr. **69**, I, 99—100. — [2]) Photogr. Arch. 38, 166—168; Ref.: Chem. Centr. **69**, I, 289. — [3]) Ann. Phys. **61**, 88—104.

die Helmholz'sche Dispersionstheorie Anwendung findet, nicht über 0,000001, also nicht über den 600. Theil der Wellenlänge des gelben Natriumlichtes betragen kann. Voller und Walter untersuchten verschiedene Elemente auf ihr diffuses Reflexionsvermögen für Röntgenstrahlen und gelangten zu dem Schlusse, dafs die Stärke der sogenannten diffusen Reflexion der X-Strahlen an den chemischen Elementen von der ersten bis zur vierten Gruppe der Gruppen:

I. Kohlenstoff;
II. Magnesium, Al, S;
III. Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Se;
IV. Pd, Ag, Cd, Sn, Sb;
V. Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi

zu wachsen scheint, um in der fünften ganz erheblich abzunehmen. *Er.*

John Waddell. The Permeability of Elements of low Atomic Weight to the Röntgen Rays [1]). — Die Arbeit umfafst eine Zusammenstellung einer grofsen Menge heterogener Einzelbeobachtungen an den verschiedensten Salzen und Mineralien. Eigenartig sind die mit Pulvern verschiedener Korngröfse gemachten Beobachtungen, welche auf eine stark diffuse Zerstreuung der Röntgenstrahlen zu deuten scheinen. Im Einzelnen lassen sich die mannigfachen Beobachtungen nicht in Kürze wiedergeben. *Bs.*

J. H. Gladstone and W. Hibbert. The Permeability of Elements of low Atomic Weight to the Röntgen Rays [2]). — Die Verfasser vertheidigen sich gegen die Angriffe Waddell's, welche dieser in seiner letzten Arbeit (s. vorhergehendes Ref.) gegen sie erhoben hatte, führen Beobachtungen von Marangoni an, die ihre Resultate bezüglich der Absorption der Metalle Li, Na und Ka bestätigen und hoffen demnächst quantitative Resultate vorlegen zu können. *Bs.*

E. Sehrwald. Das Verhalten der Halogene gegen Röntgenstrahlen [3]). — Die Ergebnisse seiner sehr umfangreichen Untersuchung hat Verfasser, wie folgt, zusammengefafst: 1. Die Halogene sind in reinem Zustande für die Röntgenstrahlen in hohem Mafse undurchlässig, sie ähneln darin sehr den Metallen. 2. Die Undurchlässigkeit ist an das Atom der Haloide gebunden und nicht etwa eine Folge der Atomgruppirung im Molekül. 3. In Folge dessen zeigen auch alle chemischen Verbindungen der

[1]) Chem. News 76, 161—163. — [2]) Daselbst, S. 197. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. 22, 477—480.

Halogene eine Undurchlässigkeit der X-Strahlen, die dem Procentgehalt der Verbindung an Halogen entspricht. 4. Es giebt eine Reihe wasserklarer, für Licht völlig durchlässiger Flüssigkeiten, die wegen ihres hohen Halogengehaltes für X-Strahlen fast ganz undurchlässig sind, z. B. Salzsäure, Chloroform, Chlorkohlenstoff und Bromoform. 5. Cyan ist für X-Strahlen leicht durchlässig. 6. Ebenso durchlässig sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Letzterer absorbirt einen etwas gröfseren Theil der Strahlen als die anderen Elemente. 7. Der Schatten, den thierische Weichtheile geben, ist aufser auf den Eisengehalt des Hämoglobins und der Alkalimetalle zum grofsen Theil auf den Chlorgehalt zurückzuführen. 8. Phosphor, Schwefel, Arsen und Antimon geben intensive Schatten, weniger hingegen Bor. Einen dunkeln Schatten giebt auch der Schwefelkohlenstoff. 9. Natrium ergiebt gegenüber Kalium und Calcium nur einen verhältnifsmäfsig geringen Schatten. 10. Die X-Strahlen beschleunigen die Entladung elektrischer Körper. 11. Die Röntgenstrahlen vermögen das Crookes'sche Radiometer nicht zu bewegen. *Tr.*

Maurice Meslans. Influence de la nature chimique des corps sur leur transparence aux rayons de Röntgen[1]). — Bei der Untersuchung des Verhaltens verschiedenster Objecte gegen Röntgenstrahlen fand der Verfasser, dafs Diamant, Graphit, Anthracit, Zuckerkohle, ferner Holz und Paraffin nur ein schwaches Bild geben, Schwefel, Selen, Phosphor und Jod dagegen ein kräftiges. Kohlenstoffverbindungen, die neben Kohlenstoff nur gasförmige Elemente (wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) enthalten, sind im Allgemeinen sehr durchlässig, die Durchlässigkeit hängt aber stark von der Natur der Verbindung ab; die Einführung eines Mineralelementes (Halogen, Schwefel, Phosphor) bewirkt eine grofse Undurchlässigkeit, z. B. ist Phtalylfluorid bei nahezu gleichem Molekulargewicht undurchlässiger wie Phtalsäure. Auch die Metallsalze besitzen eine grofse Undurchlässigkeit, die mit der Natur des Metalles und der Säure wechselt. Mit diesen Resultaten stimmen die Photographien von Körpertheilen und kleinen Thieren überein: die Muskeln, die nur aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff bestehen, sind durchlässig, die mineralhaltigen Knochen nicht. *Br.*

Radiguet[2]) legte der Akademie der Wissenschaften in Paris eine Druckschrift vor, betreffend die Durchdringbarkeit grofser Metallschichten für die X-Strahlen; nach den Resultaten

---

[1]) Compt. rend. **122**, 309—311. — [2]) Daselbst **125**, 171.

dieser Versuche erscheint es möglich, Metallbarren etc. auf ihre Unvollkommenheiten, auf Verunreinigungen, Blasen im Inneren etc. auf diesem Wege zu prüfen. *Er.*

Radiguet[1]) berichtet über die Fluorescenz verschiedener Gläser und keramischer Producte unter dem Einflusse der X-Strahlen. Die stärkste Fluorescenz zeigt Crownglas, dann kommt Flintglas, ordinäres Glas (insbesondere Krystallglas), dann Porcellan, emaillirte Fayence und Emailpulver, auch der Diamant zeigt Fluorescenz. Er will Gläser zur Herstellung von Verstärkungsschirmen für Röntgenphotographie verwenden (die Bromsilbergelatineplatten sind ohnedies auf Glas gegossen! Anm. d. Ref.). Zur Verstärkung der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen werden zur Zeit zwei Mittel in Anwendung gebracht, nämlich sog. Verstärkungsschirme (Cartons mit einer unter dem Einflusse der X-Strahlen leuchtenden Substanz überzogen) und Bromsilbergelatineplatten oder Films mit doppelter Schicht (Max Levy[2]). Als Material zur Herstellung der Verstärkungsschirme wurden Baryumplatincyanür und Calciumwolframat verwendet. *Er.*

L. Benoist[3]) fand, dafs die Absorption der Gase bezüglich der Röntgenstrahlen der Dichte proportional ist. Er hatte Schwefeldioxyd, Methylchlorid und Luft untersucht. *Er.*

Doelter[4]) untersuchte das Verhalten verschiedener Mineralien gegenüber den Röntgenstrahlen. *Er.*

Alexander von Hemptinne. Die Rolle der Röntgenstrahlen in der Chemie[5]). — Lösungen von Salz-, Schwefel-, Essigsäure, Natriumchlorid, Aetznatron, Baryumplatincyanür ändern, mit Röntgenstrahlen beleuchtet, ihre Leitfähigkeit nicht (wonach in den Solutionen entweder keine freien Ionen vorhanden, oder, was wahrscheinlicher, dieselben nicht wie elektrisirte Körper in Luft entladen werden). Ebensowenig wird die Verseifungsgeschwindigkeit (Essigester-Salzsäure) beeinflufst. Auf lichtempfindliche Lösungen (Silbernitrat-Alkohol, Quecksilberchlorid-Ammonoxalat) findet, wenn überhaupt, nur sehr schwache Einwirkung statt (analog Streintz). — Chlorwasserstoffknallgas (in Bunsen's Apparat) blieb intact, Kohlenoxyd und Chlor zeigten keine oder sehr schwache Neigung, sich zu verbinden. *Sch.*

H. B. Dixon and H. Brereton Baker. The Chemical Inactivity of Röntgen Rays[6]). — Die Verfasser untersuchen, ob

[1]) Compt. rend. 124, 179. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1898, S. 231. — [3]) Compt. rend. 124, 146. — [4]) Jahrb. f. Min. 1897, I, S. 256. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 493—496. — [6]) Chem. News 74, 121.

Röntgenstrahlen im Stande sind, chemische Veränderung einzuleiten oder deren Reactionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Die Resultate sind völlig negativer Natur. Es wurden untersucht: Kohlenoxyd und Sauerstoff (trocken und feucht), Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor, Kohlenoxyd und Chlor, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, Lösungen von Natriumsulfit und Sauerstoff, langsame Verbrennung von Phosphor und Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd. *Bs.*

Charles Henry. Augmentation du rendement photographique des rayons Röntgen par le sulfure de zinc phosphorescent[1]. — Wenn man eine photographische Platte auf der der lichtempfindlichen Schicht entgegengesetzten Seite mit einer 0,5 bis 1 mm dicken Schicht von phosphorescirendem Zinksulfid bedeckt, so ist die Lichtwirkung auf die Platte intensiver, als wenn die Zinksulfidschicht fehlt. Bei Röntgenstrahlen bemerkt man diesen Unterschied nicht. Wird ein mit Zinksulfid gemaltes Bild photographirt, so erscheinen diejenigen Stellen, wo das Zinksulfid am stärksten aufgetragen war, mehr oder weniger weifs auf dem Negativ. Photographirt man einen solchen Gegenstand mit Röntgenstrahlen, so bemerkt man eine Vermehrung der photographischen Wirkung dieser Strahlen. Aus verschiedenen Versuchen schliefst dann der Verfasser, dafs es möglich sei, Körper, welche Röntgenstrahlen absorbiren, durch Bestreichen mit Zinksulfid für Röntgenstrahlen durchsichtig zu machen und so Körper zu photographiren, die hinter diesen Körpern liegen: das Zinksulfat wandelt die Röntgenstrahlen in photographisch wirksamere um. Verfasser glaubt ferner die Hypothese von H. Poincaré bestätigen zu können, nach welcher alle Körper, deren Fluorescenz genügend intensiv ist (welcher Art sie auch sei), aufser Lichtstrahlen noch Röntgenstrahlen aussenden. *Br.*

A. Colson. Photographie durch stille elektrische Entladungen[2]. — Colson legt auf die Bromsilbergelatine einer photographischen Platte ein metallisches Cliché oder eine Zeichnung, auf diese wieder eine Glasplatte und bedeckt die beiden äufseren Glasflächen mit Zinn, um einen Condensator zu erhalten. Ladet man diesen nun mit Hülfe einer Elektrisirmaschine, so wird das Bromsilber den Zügen der Zeichnung entlang zerlegt. Die Versuche zeigen jedoch, dafs das vorliegende Phänomen keineswegs einfacher Natur ist, sondern noch sehr der Untersuchung bedarf. *Bs.*

---

[1]) Compt. rend. 122, 312—314. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 389.

R. Abegg. Ueber die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen [1]). — Die von Goldstein beobachtete Thatsache, daſs völlig stabile Salze, wie Alkalihaloide, durch Kathodenstrahlen verändert und gefärbt werden, ist von E. Wiedemann und G. C. Schmidt einer chemischen Reaction, Subhaloidbildung, zugeschrieben worden. Hier wird nun der Beweis geführt, daſs eine chemische Veränderung, speciell die Bildung eines Subhaloides, jedenfalls *nicht* vorliegt, da sorgfältig gereinigte und neutrale Salze nach der Behandlung weder sauer reagiren, noch beim Aufschwemmen in der gesättigten Salzlösung oder in trockenem Zustande sich verändern. Auch wird Permanganatlösung nicht entfärbt, die Veränderung durch Chlorüberleiten nicht rückgängig gemacht. Schlieſslich ist durch sehr intensive Kathodenstrahlen die Erscheinung rückgängig zu machen und beliebig zu wiederholen, was bei Halogenverlust nicht denkbar wäre. Wahrscheinlich handelt es sich also um physikalische Modificationen. Hieraus und aus einer Reihe weiterer Beobachtungen geht hervor, daſs die Kathodenstrahlen keine chemisch, sondern nur eine physikalisch verändernde Wirkung besitzen, die im Uebrigen mit der des Lichtes nicht eindeutig verbunden zu sein scheint, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Licht verändert und Kathodenstrahlen verändern:
Chlorsilber, Bromsilber, Calomel.

Licht verändert nicht, dagegen Kathodenstrahlen verändern:
die Alkalohaloide.

Licht verändert, dagegen Kathodenstrahlen nicht:
Cuprochlorid.

Licht und Kathodenstrahlen verändern nicht:
Cuprichlorid, Kaliumsulfat.

Die Art der Aenderung bleibt hiernach völlig räthselhaft. *Bs.*

Zu seinen früheren Mittheilungen über die *Uranstrahlen*, welche mit den Röntgenstrahlen die Eigenschaft theilen, durch undurchsichtige Körper zu dringen und elektrische Körper zu entladen, aber von ihnen durch Brechbarkeit und Zurückwerfbarkeit abweichen, fügt Becquerel mehrere neue Beobachtungen. Mit Uransalzen bedeckte Platten, welche vor allen anderen Strahlungen beschützt aufbewahrt wurden, behielten ihre Glas und Papier durchdringenden Strahlen acht Monate lang. Ferner theilen die Uranstrahlen den Gasen analog wie die X-Strahlen die Eigenschaft mit, elektrisch geladene Körper zu entladen [2]). *Er.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 118—120. — [2]) Compt. rend. 123, 855.

R. Colson. Action du zinc sur la plaque photographique [1]. — Blank geputztes Zink wirkt auf Bromgelatineplatten ein und die Platten zeigen nach der Entwickelung tiefgraue Töne, selbst wenn die Zinklamelle sich in gewisser Entfernung von der photographischen Haut befand. Es handelt sich bei diesen Erscheinungen nicht um Strahlung, sondern um Emanationen, da ein nur theilweise auf der Bromgelatineplatte ruhendes Silberstück nur dort die Reaction aufhebt, wo es fest aufliegt, an den übrigen zwar gegen Strahlung geschützten, aber nicht bedeckten Stellen findet Einwirkung statt, das Hindernifs ist also umgangen worden. Ob die Einwirkung in der Luft oder im Vacuum stattfindet, ist gleichgültig. Nach einiger Zeit wird in Folge der Oxydation der Oberfläche des Zinks die Zersetzung der Bromsilbergelatine schwächer, putzt man dann wieder blank, so ist der Effect derselbe wie im Anfang. Damit das Bild erscheint, sind Entwickler unbedingt nöthig, auch kann Bromsilber nicht durch andere Silberpräparate ersetzt werden. Die Emanationen durchdringen drei Schreibpapierdicken, dringen nur wenig durch schwarzes Papier und werden von Carton zurückgehalten. Die festen Körper bilden im Allgemeinen ein Hindernifs. Verfasser führt die Erscheinung auf eine geringe Verdampfung von Zink bei gewöhnlicher Temperatur zurück. Ebenso wie Zink verhalten sich Mg und Cd, dagegen reagiren Pb, Cu, Sn, Fe, Al nicht. *Mr.*

W. J. Russel. On the action exerted by certain metals and other substances on a photographic plate [2]. — Gelegentlich einer Wiederholung der Becquerel'schen Versuche über die Einwirkung der Uranverbindungen auf photographische Platten bemerkte der Verfasser, dafs auch Zink im Dunkeln auf photographische Platten einwirkt. Ausgehend von dieser Beobachtung, untersuchte er eine ganze Reihe von Substanzen nach dieser Richtung. Es zeigte sich, dafs von den Metallen und Legirungen die folgenden wirksam sind: Quecksilber, Magnesium, Cadmium, Zink, Nickel, Aluminium, Löthzinn, Wood'sches Metall, Blei, Wismuth, Zinn, Kobalt und Antimon. Die Reihenfolge entspricht annähernd dem Grade der Wirksamkeit; am wirksamsten erwies sich das Quecksilber. Kupfer wirkt auf die Platten nur sehr wenig, Eisen, Platin und Gold gar nicht. Ob die Metalle vorher belichtet oder längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt waren, ist ohne Einflufs; sie brauchen die photographische Platte nicht direct zu berühren, sondern können durch Luft, Gelatine, Kaut-

[1]) Compt. rend. 123, 49—51. — [2]) Chem. News 75, 302—306.

schuk, Pergament u. s. w. von ihr getrennt sein. Der Gehalt der Luft an Feuchtigkeit ist dabei ohne Einfluſs. Glas — selbst in den dünnsten Schichten — verhindert die Einwirkung; desgleichen Papier, wenn es mit Alaun, Kaliumchromat, Zinksulfat oder Chininsulfat getränkt ist. Von anderen Substanzen erwiesen sich wirksam: Copallack, manche Druckerschwärzen, Stroh, Holzkohle u. m. a. Von Flüssigkeiten sind unwirksam: Alkohol, Aether, Theer, Benzol, roher Holzgeist und Leinöl; eine geringe Wirkung zeigten: denaturirter Spiritus, Terpentinöl, Nelkenöl. Die Wirkung auf photographische Platten steigt sehr mit der Temperatur. ***Br.***

Elektrochemie.

F. Oettel[1]) besprach in einer sowohl für die Unterrichtsverwaltung als für Studirende sehr beherzigenswerthen Weise die *Aufgaben des elektrochemischen Unterrichts an technischen Hochschulen.* Er räth, den mit allgemeiner chemischer Vorbildung ausgerüsteten Studirenden zunächst in die theoretischen Vorgänge bei der Elektrolyse einzuführen und ihn dann in einem praktischen Colleg mit den Hülfsmitteln und Einrichtungen der elektrochemischen Technik bekannt zu machen. Hieran müſste sich eine längere praktische Thätigkeit in einem ausschlieſslich der Elektrochemie gewidmeten, dem chemischen Hauptlaboratorium angegliederten Laboratorium anschlieſsen, deren Abschluſs zweckmäſsig von einer wissenschaftlichen und praktischen Bearbeitung eines Problems der elektrochemischen Technik, etwa eines Patentes, ge bildet werde. ***Wy.***

F. Foerster. Ueber das *Kupfervoltameter*[2]). — Mit Bezug auf seine mit Seidel (1896) gemachten Erfahrungen betreffs Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen behandelt Verfasser die Vorgänge im Kupfervoltameter und sucht dessen Verhalten aus einer theilweisen Bildung von Cuprosulfat (Cu_2SO_4) aus Kupfer und Cuprisulfat nach der Gleichung $\overset{++}{Cu} + Cu \rightleftarrows 2\overset{+}{Cu}$ herzuleiten. Die Bildung und elektrolytische Abscheidung von Cuproionen erfolgt um so reichlicher, je geringer die Stromdichte. In neutraler Lösung wird bei gröſserer Concentration an Cu_2SO_4 dieses hydrolytisch zersetzt und scheidet Kupferoxydul aus. Da in genügend sauren Lösungen diese Hydrolyse nicht eintritt, so kann eine

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 657—663. — [2]) Daselbst 3, 479 u. 493.

solche an Cuproionen so reich werden, bis sich aus letzteren Kupfer und Cupriionen bilden. In diesem Falle würde sich an der Kathode doch Kupfer in normaler ($\overset{++}{Cu}$ entsprechenden) Menge neben Cupriionen bilden, wenn auch der Strom an der Anode nur Cuproionen erzeugt. Diese secundäre Kupferbildung erfolgt nicht in glatter Form, sondern an einzelnen Stellen krystallinisch. (Bei anderen Elektrolysen sind im Gegensatz gerade die secundären Abscheidungen glatter und gleichförmiger als die primären [Arrhenius].) Die bestehenden Vorschriften für die Kupfervoltameterlösung, nämlich eine *concentrirte* und *angesäuerte Kupfersulfatlösung* zu verwenden, werden an der Hand der mitgetheilten Ueberlegungen zweckmäſsig befunden; ferner empfiehlt es sich, die Kathode ganz in die Flüssigkeit einzutauchen, um sie der Einwirkung des Luftsauerstoffs, der basisches Salz aus dem Cuprosulfat bildet, zu entziehen. Bei neutralen Cuprisulfatlösungen finden sich die Fehler der Elektrolyse bei einer Stromdichte von:

1 Amp./qdm	zu	+ 0,6 Proc.
0,5 „	„	+ 1,1 „
0,2 „	„	+ 8,5 „

bei angesäuerter Lösung:

0,5 Amp./qdm < + 0,1 Proc.

Starkes Ansäuern der Lösung ist vortheilhaft, die direct lösende Wirkung der Säure auf das Kupfer wird durch das Kupfersalz nahezu vernichtet, indem 0,001-normale H_2SO_4 (*ohne* Kupfersalz) ebensoviel Kupfer löst, wie eine 1-normale H_2SO_4- und gleichzeitig 1-normale $CuSO_4$-Lösung, welche als Voltameterlösung (125 g Kupfervitriol + 50 g Schwefelsäure 1,84 im Liter) empfohlen wird. Schwach saure Lösungen, wie sie Vanni empfiehlt, ergeben beträchtlich gröſsere Fehler und weniger glatte Kupferabscheidungen. Der von Oettel vorgeschlagene Zusatz von (50 g pro Liter der empfohlenen Lösung) Alkohol erweist sich als vortheilhaft, was aus der Verminderung der Dissociation des Cuprisulfats und dadurch veranlaſste Verminderung der Cuproionen erklärt wird. Stromdichten von 0,05 Amp./qdm geben jedoch auch mit solcher Lösung bereits erhebliche Fehler (ca. $^3/_4$ Proc.), während bei Stromdichten von etwa 0,4 Amp./qdm noch sehr schwache Ströme (von 0,005 Amp.) gute Zahlen ergaben. Zur Beseitigung der letzten, durch den Luftsauerstoff bedingten, Fehler beschreibt Verfasser ein aus einem cylindrischen Gefäſs mit Gummistopfen dicht verschlieſsbar hergestelltes Voltameter mit verschieden groſsen auswechselbaren Platinkathoden zur Normirung der Strom-

dichte, durch welches während der Elektrolyse reiner Wasserstoff geleitet wird. Die Lösung wurde alkoholfrei, in Bezug auf $CuSO_4$ $^1/_{10}$-bis $^1/_{20}$-normal, an H_2SO_4 1-normal gewählt (an $CuSO_4$ schwächer, um die Cuproionen zu vermindern, alkoholfrei, um nicht durch Alkoholverdunstung im Wasserstoffstrom variable Verhältnisse zu schaffen). Die Diffusion etwaiger an der Kathode gebildeter Cuproionen zur Anode wurde durch Umhüllung letzterer mit Pergament verhindert. Aus der Tabelle der Versuchsdaten ergiebt sich, dafs bei Stromdichten von 0,025 Amp./qdm Ströme von 0,0025 Amp. noch auf ca. 1 Proc., Ströme von 0,00025 Amp. bis ca. 6 Proc. genau mefsbar sind. Im letzteren Falle sind jedoch die Versuchsfehler etwa von der Gröfsenordnung der gefundenen Abweichung, welche noch unterhalb 1 mg beträgt. Bei Verwendung einer mit Cuproionen gesättigten Lösung (2-normale $CuSO_4$, 0,01-normale H_2SO_4, mehrstündig mit 0,1 Amp./qdm bei 100° elektrolysirt) ergeben selbst die allergeringsten Ströme im Vergleich mit dem Silbervoltameter gut stimmende Werthe, nämlich:

Stromstärke	Stromdichte	Fehler
0,0025	0,003 Amp./qdm	0,25 Proc.
0,001	0,0012 „	1,6 „

Wählt man die Kathodenstromdichte zu grofs, so scheidet sich das Kupfer locker ab. Die günstigste Grenze liegt um so höher, je concentrirter die Lösung an Kupfersulfat. Die Kupferabscheidung (unter Rührung des Elektrolyten) erwies sich noch gut

in Lösung	bei Stromdichte Amp./qdm
2-norm. $CuSO_4$	10
1-norm. $CuSO_4$, 1-norm. H_2SO_4	4
0,25-norm. $CuSC_4$	0,7
0,05-norm. $CuSO_4$	0,15

Bei der empfohlenen Lösung (1-norm. $CuSO_4$, 1-norm. H_2SO_4) soll die Stromdichte für voltametrische Messungen nicht 2 Amp./qdm überschreiten. Die Gewichtsabnahme der Anode zur Strommessung ist von denselben Complicationen, wie für die Kathode gefunden, abhängig und überdies wegen pulveriger Auflockerung der Oberfläche beim Gelöstwerden für Messungen ungeeignet. *Ab.*

H. Danneel[1]) stellte *Versuche* an, *die bei der elektrolytischen Trennung von Metallen ausgeschiedenen Metallmengen durch einen Elektricitätszähler zu messen.* Er benutzte dazu ein Quecksilbervoltameter, dessen Kathode aus einem Quecksilbernapf besteht und mittelst eines dünnen Platindrahtes an dem Arme einer

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 153—159.

Mohr'schen Wage aufgehängt ist, so dafs das Gewicht des abgeschiedenen Quecksilbers zu jeder Zeit während des Versuches direct bestimmt werden kann. Es ist zweckmäfsig, die als Elektrolyt dienende Mercuronitratlösung des Quecksilbervoltameters vor jeder Versuchsreihe frisch zu bereiten [1]. — Das Ergebnifs der Versuche fafst er in Folgendem zusammen: Die Metalle, auch diejenigen, die bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent ausfallen, wie Silber, Kupfer, Zink, Cadmium, fallen bei der quantitativen Analyse nicht äquivalent aus. Die Gründe sind 1. Betheiligung des Wassers an der Elektrolyse bei Spannungen oberhalb 1,08 Volt, wenn die Concentration der Metallionen in der Lösung sich dem Werthe derjenigen der Wasserstoffionen nähert, und 2. Diffusion des sich an der Anode ausscheidenden Sauerstoffs und Depolarisation durch denselben. *Wy.*

J. C. Philip. Das *dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen* [2]. — Verfasser untersucht nach der zu einer Differentialmethode umgestalteten Nernst'schen Methode vornehmlich solche Flüssigkeitsgemische auf ihr dielektrisches Verhalten, deren eine Componente kleine, die andere grofse Dielektricitätsconstante besitzt, d. h. solche, die der Beziehung gehorchen, resp. nicht gehorchen, dafs n^2 (das Quadrat des optischen Brechungsindex [für sehr lange Wellen]) und die Dielektricitätsconstante k gleich sind. An diesen Mischungen wird zunächst geprüft, wie ihre Dielektricität aus den Componenten berechenbar ist, indem in die in optischer Beziehung bewährten beiden Formeln $\frac{n-1}{d}$ resp. $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ des Refractionsäquivalents k für n^2 eingesetzt wird (d = Dichte), und wie in der Optik, hier das dielektrische Refractionsäquivalent der Mischung nach der, dort zutreffenden, Mischungsregel aus den analogen Refractionsäquivalenten der Componenten berechnet wird. Bei den Substanzen mit kleinem k (2 bis 5), *Chloroform*, *Schwefelkohlenstoff*, *Benzol* und *Aether*, ergeben beide Formeln eine gleiche, mäfsig gute Uebereinstimmung, aufser bei den Mischungen von *Aether* ($k = 4,3$) und *Chloroform* ($k = 4,8$), die ganz abnormer Weise fast alle $k > 5$ und ein Maximum von $k = 5,9$ bei etwa 29 Proc. Aether in der Mischung aufweisen, was mit einer starken Wärmetönung beim Mischen von Aether und Chloroform und wahrscheinlicher Aenderung des Molekularzustandes (Association) Hand

[1] Vgl. Sanford, Zeitschr. Elektrochem. 4, 263. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 24, 18.

in Hand geht. Bei den Mischungen von *Aethylalkohol* ($k = 27$) einerseits, mit *Chloroform* (4,9), *Aether* (4,3), *Schwefelkohlenstoff* (2,6), *Benzol* (2,2) andererseits, und von letzterem mit *Nitrobenzol* (37) ergab die n^2- (resp. k)-Formel ungeheure Abweichungen, während die n ($= \sqrt{k}$)-Formel einen wenigstens annähernden, allerdings auch nicht sehr befriedigenden Anschlufs an die Beobachtungen erkennen läfst. Unter Annahme der Gültigkeit letzterer Formel und des Fortbestehens der Dielektricitätsconstante der im Ueberschufs vorhandenen als Lösungsmittel fungirenden niedrig dielektrischen Componente werden nun aus der Dielektricität von Mischungen, in denen eine *hoch*dielektrische Componente in *verdünnter* Lösung vorhanden ist, die Dielektricitätsconstanten letzterer für verschiedene Concentrationen berechnet, nämlich aus Lösungen von *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Amyl*alkohol in *Benzol* und den beiden ersteren in *Toluol*. Hiernach sinkt die Dielektricitätsconstante sämmtlicher untersuchten Alkohole mit ihrer steigenden Verdünnung bis zu einem Grenzwerth, der, anscheinend etwas abhängig vom Lösungsmittel, folgende Gröfse in Benzol hat:

Substanz	k	
	in grofser Verdünnung	rein
Methylalkohol	16	37
Aethylalkohol	11	26,5
Propylalkohol	8,5	—
Amylalkohol	6	15,5

Der Werth für grofse Verdünnung bezieht sich offenbar auf die einfachsten Molekeln, während die Alkohole in concentrirten Lösungen (nach den Gefrierpunktserniedrigungen), und a fortiori in reiner Form, stark polymerisirt (associirt) sind, welch letzterem Zustande die höheren Werthe der Dielektricitätsconstante zukommen. Dieselbe scheint demnach ein gewisses Kriterium für den mehr oder weniger complexen Molekularzustand der Stoffe abzugeben. Dafs das Lösungsmittel einen Einflufs besitzt, ergiebt die Thatsache, dafs die Dielektricitätsconstante von *Nitrobenzol* in *Benzol* zwar ziemlich constant (56 bis 60), aber erheblich verschieden ist von der des reinen Stoffes (37). *Ab.*

J. Dewar und J. A. Fleming. Ueber die *Dielektricitätsconstanten* bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft:

von gewissen *gefrorenen Elektrolyten*[1]), von reinem *Eis*, *Glycerin*, *Nitrobenzol* und *Aethylenbromid*[2]), von gewissen *organischen Körpern*[3]), von gelösten oder in Eis suspendirten *Metalloxyden*[4]), von weiteren *gefrorenen Elektrolyten*[5]). *Ab.*

R. Abegg. Ueber die *Depolarisationsgeschwindigkeit* von Elektroden und über *Dielektricitätsconstanten* bei tiefen Temperaturen[6]). — Die ersteren Verfasser (D. u. F.) unternehmen die Messung von Dielektricitätsconstanten der verschiedensten gefrorenen Substanzen nach einer Methode, die die Capacität eines Condensators aus der galvanometrisch gemessenen Intensität eines ihn ladenden intermittirenden *Gleich*stromes herleitet. Die Strompausen werden zur Entladung des Condensators benutzt, und der Entladungsstrom, der bei völliger Isolation dem Ladungsstrome gleich sein mufs, wird mittelst desselben Galvanometers auf diese Gleichheit geprüft. Nach dieser Methode ergeben sich höchst merkwürdige Resultate, die für gefrorene Elektrolyte beispielsweise Dielektricitätsconstanten von 100 bis über 200 zeigen. Bei näherer Betrachtung der Serien erweist sich jedoch, wie der dritte Verfasser (A.) constatirt, dafs die unwahrscheinlich hohen Werthe nur bei niedrigen Spannungen (1,4 Volt) des Ladungsstromes auftreten, und dafs die durch den Gleichstrom hervorgerufene Polarisation, die bei tiefen Temperaturen auch nach Aufhören des Stromes sehr lange bestehen bleibt, höchst wahrscheinlich diese hohen Capacitäten des Condensators veranlafst, die sonach wesentlich *Polarisations-* und nicht *dielektrische* Capacitäten sein würden. Deshalb kann die Wiedergabe von D. u. F's. Resultaten hier unterbleiben. Für ihre Messungen an organischen (isolirenden) Körpern kommt der Einwand A's. in Wegfall, hier ergiebt sich gleichmäfsig für alle bei ca. — 200° die Dielektricitätsconstante zwischen 2 und 3. Für die *festen* (gefrorenen) Körper ist der Temperaturcoëfficient anscheinend durchweg positiv (während für *Flüssigkeiten* anderweitig das Umgekehrte bekannt ist). Leider wird von den Verfassern D. u. F. offenbar eine continuirliche Aenderung der Dielektricitätsconstante mit der Temperatur über den Schmelzpunkt hinüber angenommen und deshalb in den Serien die Temperatur des Ueberganges von fest in flüssig nicht angegeben, die sich in mehreren Fällen in einem Maximum (d. h. Negativwerden des Temperaturcoëfficienten) der Dielektricitäts-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **61**, Nr. 375, S. 299. — [2]) Daselbst, S. 316. — [3]) Daselbst, Nr. 376, S. 358. — [4]) Daselbst, S. 368. — [5]) Daselbst, S. 380. — [6]) Ann. Phys. **62**, 249.

constanten auszuprägen scheint, wie bei Methylalkohol (ca. — 143°), Amylalkohol (ca. — 140°), Schwefelkohlenstoff (ca. — 116°). *Ab.*

P. Drude. Zwei Methoden zur Messung der Dielektricitätsconstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen[1]. — 1. Die Drähte eines Secundärleiters elektrischer Wellen durchsetzen einen ca. $^1/_2$ Liter fassenden Glastrog, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit enthält. Mit Hülfe eines verschiebbaren Drahtbügels und einer Vacuumröhre werden die Wellenlängen in Luft (bei ungefülltem) und der Flüssigkeit (bei gefülltem Glastrog) verglichen, deren Verhältnifs den elektrischen Brechungsexponenten n bildet. Sein Quadrat ist die Dielektricitätsconstante, wenn keine Absorption stattfindet. Diese findet statt, wenn die Flüssigkeit leitet, in welchem Falle die Dielektricitätsconstante $\varepsilon = n^2(1 - k^2)$ ist, wo k der (aus der Leitfähigkeit berechenbare) Absorptionscoëfficient ist. Es zeigte sich bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, dafs auch nichtleitende eine auffallende Absorption besitzen, was als *anomale Absorption* bezeichnet wird. 2. Die andere Methode erlaubt sehr kleine Substanzmengen zu untersuchen, indem ein Kölbchen von $^1/_4$ ccm Inhalt mit zwei seitlich diametral eingeschmolzenen Platindrähten den Bügel zwischen den in Luft befindlichen Secundärleiterdrähten bildet. Durch Verschiebung der Drähte mit dem Kölbchen in Metallröhren ermittelt man die Stellung maximalen Leuchtens einer festliegenden Vacuumröhre. Nach beiden Methoden kann man die Dielektricitätsconstanten messen, und, was vor allem für die Chemie wichtig ist, ohne Mühe das Vorhandensein einer anomalen Absorption (durch schwaches Aufleuchten der Vacuumröhre, selbst bei Resonanzstellung) constatiren. Es hat sich ergeben, dafs bei Vorhandensein einer *Hydroxyl*gruppe stets, mit alleiniger Ausnahme des Wassers, beträchtliche anomale Absorption vorhanden ist, auch bei den festen Substanzen (*f*). Die Erscheinung ist auch an Lösungen absorbirender Körper in nicht absorbirendem Mittel vorhanden, z. B. Phenol in Aether. Auch die Amido- und Cyangruppe scheinen Absorption zu besitzen. Es ergab sich z. B. in Uebereinstimmung mit chemischen Thatsachen, dafs der *Acetessigester hydroxylfrei*, der *Oxalylessigester hydroxylhaltig* ist. In der folgenden umfangreichen Tabelle ist ε die Dielektricitätsconstante, ϑ die Temperatur und k die Absorption, die, wenn merklich, aber $< 0{,}02$, mit * bezeichnet ist; *f* bedeutet fest.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 267—325.

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$	Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Aethyläther	4,36	18	—	Propionsäure	3,15	17	0,03
Amyläther	2,93	21	—	Buttersäure (normal)	2,85	20	*
Methylformiat	8,87	19	—	Isobuttersäure	2,60	20	*
Aethylformiat	8,27	19	—	Valeriansäure (norm.)	2,67	20	*
Propylformiat	7,72	19	—	Isovaleriansäure	2,74	20	*
Isobutylformiat	6,41	19	—	Milchs. (Gährungs-)	19,2	19	0,25
Amylformiat	5,61	19	—	Benzol (auch f)	2,26	18	—
Methylacetat	7,03	20	—	Toluol	2,31	19	—
Aethylacetat	5,85	20	—	o-Xylol	2,57	17	—
Propylacetat	5,65	19	—	m-Xylol	2,37	17	—
Isobutylacetat	5,27	19,5	—	p-Xylol	2,20	17	—
Butylacetat (n)	5,00	19	—	Cumol	2,42	18	—
Amylacetat	4,79	19	—	Anilin	7,15	21	*
Phenylacetat	5,29	19	—	„ aus Sulfat	7,15	18	*
Aethylpropionat	5,68	18,5	—	Benzonitril	26,0	21	*
Aethylbutyrat	5,12	18	—	Benzylcyanid	15,0	19	*
Aethylvalerat	4,70	18	—	Nitrobenzol	34,0	17	0,05
Methylbenzoat	6,62	18	—	Aethylnitrat	19,6	17	—
Aethylbenzoat	6,04	19	—	Aethyljodid	7,38	18	—
Isobutylbenzoat	5,43	18	—	Aethylbromid	8,90	18	—
Amylbenzoat	4,99	19	0,02	Acetylchlorid	15,4	18	—
Aceton	(20,7)	17	—	Kohlenstofftetrachlo-			
Methyläthylketon	17,8	17	—	rid	2,18	17	—
Diäthylketon	17,0	17	—	Schwefelkohlenstoff	2,64	17	—
Methylpropylketon	15,1	17	—	Chloroform	4,95	17	—
Methylbutylketon				Bromoform	4,43	17	—
(tertiär)	12,2	17	—	Chloral	6,67	20	—
Dipropylketon	12,6	17	—	Chloralhydrat	13?	65	0,03
Methylhexylketon	10,5	17	—	„ f	3,3?	19	*
Aethylphenylketon	15,5	17	0,04	Phenol	9?	50	*
Acetophenon	15,6	21	—	„ f	4,3?	10	*
Acetaldehyd	21,1	21	—	Kresol	6?	17	0,28
Propylaldehyd	18,5	17	—	Monobromnaphtalin	4,72	19	0,05
Valeraldehyd	10,1	17	—	Phenylessigester	4,29	21	—
Benzaldehyd	16,9	22	*	Phenylessigsäure	4,0?	85	*
Salicylaldehyd	17,9	17	0,06	„	3,2?	20	*
Wasser	81,7	17	—	Phenylacetaldehyd	4,78	20	*
Methylalkohol	32,5	16	0,08	Cyanessigester	26,7	18	0,06
Aethylalkohol	21,7	15	0,21	Benzaldoxim	3,34	20	0,06
Propylalkohol	12,3	15	0,41	Lävulinsäureester	11,9	21	—
Isopropylalkohol	15,4	20	0,24	Phtalid	36?	75	—
Butylalkohol (norm.)	7,6	19	0,45	„ f	4?	20	—
„ (secundär)	11,4	19	0,33	Furfurol	39,4	23	*
„ (tertiär)	6,5	19	0,40	Diphenylmethan	2,6	27	—
Isobutylalkohol	6,1	18	0,47	„ f	2,7	17	—
Amylalkohol	5,4	22	0,43	Kohlensäureester	3,15	21	—
Heptylalkohol	4,1	21	0,31	Acetal	3,59	21	—
Allylalkohol	20,6	21	0,07	Oxalsäuredimethyl-			
Benzylalkohol	10,6	21	0,19	ester	9,2?	65	—
Glycerin	16,5	20	0,42	Oxalsäuredimethyl-			
Ameisensäure	57,0	21	0,08	ester f	3,1?	20	—
„ f	19,0	2	0,17	Oxalsäurediäthyl-			
Essigsäure	6,46	20	0,07	ester	8,08	21	—
„ f	4,1	2	0,19	Acetessigester	15,7	22	—

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Malonsäureester	7,70	21	—
Oxalessigester	6,0	19	0,25
Oxalpropionsäureester	8,9	19	0,19
Benzoylessigester	14,3	20	0,24
„	11?	65	*
i-Aepfelsäureester	10,0	18	0,25
Oxymethylenphenylessigester	4,9	20	0,27
Formylphenylessigester	3,0	20	*
Oxymethylenacetessigester	7,6	21	0,08
Oxymethylenmalonester	6,50	22	0,09
Oxymethylenbenzylcyanid	5??	180	0,30?
Oxymethylenbenzylcyanid f	6??	20	—
Oxymethylencampher	12,4?	97	0,05
„ f	5,1?	30	0,05
Pulegon	9,50	19	*
Carvenon	18,0	20	0,12
Bihydrocarvon	8,53	19	*
Terpineol	2,75	20	*
Safrol	3,06	21	—
Isosafrol	3,33	21	—
Dibenzoylmethan	10,6?	90	0,08
„ f	3,6?	20	*
„ (nicht acid)	7,6?	90	0,14
„ „ f	3,6	20	—
Acetylaceton	26,0	22	—
Benzoylaceton	15,4?	80	—
„ f	2,8?	20	*
Benzoylacetessigester	8,4	21	0,26
Acetonoxaläthylester	16,4	19	0,09
Acetonoxalmethylester	15,4?	67	0,06
Acetonoxalmethylester f	2,3?	6	—
Acetophenonoxaläthylester	7,9?	46	0,24
Acetophenonoxaläthylester f	3,3?	18	*
Acetophenonoxalmethylester	12,8?	70	0,14

Substanz	ε	ϑ	$\varkappa$
Acetophenonoxalmethylester f	2,8?	18	—
Salicylsäureäthylester	8,2	21	0,07
Salicylsäuremethylester	8,8	21	0,07
Aethylläthersalicylsäureäthylester	7,0	21	0,06
Methyläthersalicylsäuremethylester	7,7	21	0,07
Succinylobernsteinsäureester	3?	130	—
Succinylobernsteinsäureester f	2,5?	19	—
Hagemann'sche Ester [1])	17,6	20	0,09
Hagemann'sche Ester [1])	10,4	20	0,27
Zimmtsäureester	5,26	19	0,08
Benzalmalonsäureester	4,3?	21	0,15
Akonitsäureester	5,65	21	0,19
Aethenyltricarbonsäureester	6,45	19	0,08
Isakonitsäureester, frisch destillirt	7,1	20	0,11
Isakonitsäureester, zwei Jahre alt	6,0	20	0,11
Isakonitsäureester, fünf Jahre alt	4,8	20	*
Isallylentetracarbonsäureester	5,1	19	0,17
Dicarboxylglutarsäureester	6,2	19	0,10
Aethyldicarboxylglutarsäureester	4,7	19	0,10
Dimethyldicarboxylglutarsäureester	4,1	21	0,05
Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester	5,8	20	*
Dibenzyldicarboxylglutarsäureester	2,7	20	*
Dicarboxylglutakonsäureester	6,8	19	0,16
Aethyldicarboxylglutakonsäureester	4,3	19	0,03

Im Allgemeinen nimmt die Absorption mit steigender Temperatur ab, manchmal jedoch auch zu, wie beim Benzoylessigester, für den deshalb ein Uebergang aus der Hydroxyl- in die Ketoform wahrscheinlich ist. Bei stark anomal absorbirenden Körpern, wie den Alkoholen, sind die Dielektricitätsconstanten von der Schwingungs-

zahl erheblich abhängig, indem sie bei langsamen Schwingungen gröfser sind, was auf anomale elektrische Dispersion deutet. *Ab.*

P. Drude[1]) berichtete ferner unter dem Titel *„Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionsbestimmung“* über die Resultate einer Prüfung zahlreicher organischer Substanzen auf elektrische Anomalie. Dieselben bestätigen die Annahme, dafs die anomale elektrische Absorption fast immer an das Vorhandensein der Hydroxylgruppe im Molekül gebunden ist. Nur Wasser bildet eine bemerkenswerthe Ausnahme, da dasselbe nicht absorbirt; andererseits zeigen Aethylphenylketon und Monobromnaphtalin schwache Absorption. Hydroxylhaltige Substanzen zeigen auch im festen Zustande sowie in concentrirter wässeriger Lösung die anomale Absorption, wenn auch in schwächerem Grade. Die anomale Absorption nimmt bei steigender Temperatur ab. Wenn sie auch kein durchaus entscheidendes Kennzeichen für das Vorliegen einer Hydroxylgruppe bildet, so kann sie doch bei Constitutionsbestimmungen in zweifelhaften Fällen zur Verstärkung der für oder gegen die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sprechenden Gründe benutzt werden. *Wy.*

P. Drude. Elektrische Anomalie und chemische Constitution[2]). — Verfasser nennt *„elektrisch anomal“* solche Körper, welche *viel gröfsere Absorption für schnelle elektrische Schwingungen besitzen, als ihrer elektrischen Leitfähigkeit für constante Ströme entspricht.* Z. B. absorbiren Amylalkohol und wässerige Kupfersulfatlösung (20000 mal besserleitend) genannte Schwingungen (75 cm Wellenlänge in Luft) roh geschätzt gleich stark. Solche Körper besitzen auch *anomale Dispersion ihres elektrischen Brechungscoëfficienten. „Elektrische Anomalie“* nennt Verfasser dies Gesammtverhalten. Er hat das Verhalten von Flüssigkeiten gegen elektrische Schwingungen (von genannter Wellenlänge) nach zwei, bereits früher beschriebenen Methoden untersucht, von denen die erste etwa $^1/_4$ Liter, die zweite nur sehr wenig Untersuchungsmaterial verlangt. — *Elektrisch normal* zeigten sich *Benzol (und wohl überhaupt alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie diejenigen der Methanreihe)*, ferner *Aether*, *Ketone*, *Aldehyde*, *Jod- und Bromäthyl. Anomal* erwiesen sich jedoch die *Fettsäuren und Phenol.* (Bei den untersuchten Körpern findet sich meistens Quadrat des elektrischen Brechungscoëfficienten und Notizen über ihre Dispersion angegeben.) Verfasser schliefst demnach, dafs nicht complicirter Molekülbau, sondern *die Hydroxylgruppe* elek-

---

[1]) Ber. 30, 940—965. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] 60, 500—509.

trische Anomalie bedingen. Die erwähnte zweite Untersuchungsmethode kann daher zum Nachweis derselben dienen, zumal sie auch bei *fester Ameisen- und Essigsäure*, *festem Phenol*, auch bei *Rohrzuckerlösung* (Gelatinelösung erschien normal) Anomalie nachwies. Binnen fünf Minuten liefsen ferner Acet-, bezw. Oxalessigester auf das Vorhandensein keiner, bezw. einer Hydroxylgruppe (im zweiten Fall) schliefsen. — Die Anwendung der zweiten Methode zeigte für C, H und O-haltige Substanzen, dafs bei fehlender Hydroxylgruppe die Absorption entweder ganz oder völlig verschwindend ist, dafs aber *sehr bemerkenswerth Wasser gleichfalls keine, Methylalkohol nur geringe anomale Absorption zeigen*. Die anomale des Anilins fand Verfasser schon früher sehr klein, auch die Cyangruppe scheint eine geringe Anomalität zu bedingen. Eine früher angenommene Erklärung für die Erscheinung der elektrischen Anomalie wird durch eine andere ersetzt. *Sch.*

A. Eichenwald. Absorption elektrischer Wellen in Elektrolyten [1]). — Aus der Arbeit, die wesentlich physikalisches Interesse hat, sei nur das Resultat hervorgehoben, das Verfasser aus der Absorption elektrischer Wellen ableiten konnte, dafs für diese, d. h. sehr schnelle Schwingungen die Leitfähigkeit aller Elektrolyte denselben Werth beibehält, wie sie ihn für langsame Schwingungen (Inductorium) oder constanten Strom besitzen. Ein Schlufs auf die Dielektricitätsconstante der Lösungen war mit irgend welcher Annäherung nur für die verdünntesten Lösungen zu ziehen, wo sich die Annahme ihrer Gleichheit mit der des reinen Wassers als zutreffend ergab. *Ab.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt [2]) suchten in einer Arbeit über *die elektrolytische Leitung verdünnter Gase* festzustellen, ob die beim Durchgange des Stromes stattfindende Zersetzung der Gase dem Faraday'schen Gesetze entspricht, ob die Leitung also wirklich eine elektrolytische ist. Als Elektricitätsquelle diente eine Accumulatorenbatterie von 1000 Elementen, als Zähler ein Silbervoltameter. Der Untersuchung unterworfen wurden Chlorwasserstoff und die vergasten Quecksilberhaloide. — Das frei werdende Halogen wurde im ersteren Falle durch Quecksilber, im zweiten durch glühende Silberspiralen absorbirt. Beim Durchleiten des Stromes durch Chlorwasserstoff wurde an beiden Elektroden Chlor entwickelt; seine Gesammtmenge betrug aber nur etwas mehr als die Hälfte des dem Faraday'schen Gesetze entsprechenden; bei den Versuchen mit den Quecksilberhaloiddämpfen

[1]) Ann. Phys. 62, 571. — [2]) Daselbst 61, 737—747.

wurden im höchsten Falle nur 6 Proc. des nach dem obigen Gesetze zu erwartenden Halogens frei. Hiernach entspricht die Menge der beim Durchgang des Stromes durch verdünnte Gase auftretenden Zersetzungsproducte nicht dem Faraday'schen Gesetze, die Leitung in Gasen ist also keine elektrolytische. Gegen eine solche sprechen auch noch andere Gründe, besonders die unter den charakteristischen Erscheinungen der Gasentladungen erfolgende elektrische Leitung von einatomigen Metalldämpfen. *Wy.*

P. Pettinelli und G. B. Marolli. Ueber die elektrische Leitfähigkeit heifser Gase [1]). — Aus ihren Versuchen mit einer in der Mitte erwärmten Porcellanröhre, welche die Gase und zwei Elektroden enthielt, schliefsen die Verfasser, dafs die Leitfähigkeit der so erhitzten Gase (und der Flamme) unipolar sei und unter sonst gleichen Umständen nur von der negativen Elektrode bedingt werde, sowie mit der Oberfläche und Porosität derselben wachse (Kohle z. B. weit stärker als Eisen wirkend). Die durch variirende Porosität erzeugten Unterschiede in der Leitfähigkeit sinken jedoch rasch mit abnehmender Temperatur. Steigerung der elektromotorischen Kraft erhöht im Allgemeinen die Stromintensität mehr, als dem Ohm'schen Gesetz entspricht, letzteres gilt aber einigermafsen für eine elektromotorische Kraft von 0,1 bis 50 Volt bei Flammen mit Holzkohleelektroden. Polarisation war nie zu beobachten, doch wuchs die Stromintensität umgekehrt proportional dem Abstand zwischen den Elektroden (bis zu 2 mm des letzteren). Bei 600° erhielt man noch eben mefsbare Ströme, bei 800° einige zehnmal gröfsere Stromintensitäten, von hier an langsamer als die Temperatur wachsend. Erfolgte mit den Elektroden keine chemische Reaction, so zeigten die Gase ceteris paribus nahezu dieselbe, mit abnehmendem Druck wachsende Leitfähigkeit, welche, wie auch diejenige der Flammen, auf Convection durch dissociirte Moleküle von den Verfassern zurückgeführt wird. *Sch.*

E. Villari. Ueber den elektrischen Zustand der *elektrolytischen Zersetzungsproducte des Wassers* und über die Condensation des Wasserdampfes durch Funken [2]). — Feuchter, elektrolytisch hergestellter Wasserstoff und Sauerstoff zerstreuen die negative, nicht aber die positive Ladung eines Elektroskops, langsamer bei theilweiser Trockenheit. Wasserdampf condensirt sich zu Nebel durch Funken oder in Ozonröhren. Der Uebergang von Funken scheint durch Wasserdampf nicht erleichtert zu werden. *Ab.*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, II, 136—138; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 20, 1007—1008. — [2]) Rend. R. Acc. d. Sc. Napoli u. Ann. Phys. Beibl. 21, 883.

J. Elster und H. Geitel. Ueber das *photoelektrische Verhalten von Salzen*, die durch Erhitzen in Alkalimetalldämpfen gefärbt sind [1]). — Verfasser untersuchen die von Giesel (1897) beschriebenen, durch Alkalimetalldampf gefärbten Alkalihaloide auf ihre Fähigkeit, beim Belichten eine negative elektrische Ladung zu verlieren, insbesondere im Vergleich zu den analogen durch Kathodenstrahlen (Goldstein 1895) und den durch Berlinerblau (Kreutz 1892 und 1895) gefärbten Salzen. Es zeigt sich, dafs die ersteren, genau wie die zweiten (1896), eine sehr ausgesprochene Fähigkeit haben, jene ihnen mitgetheilten Ladungen zu zerstreuen, also photoelektrisch empfindlich sind, was dafür spricht, dafs diese Salze beide freies Alkalimetall enthalten, während in Uebereinstimmung damit das durch Berlinerblau gefärbte Salz keine lichtelektrische Activität besafs. *Ab.*

C. Liebenow. Ueber den elektrischen *Widerstand der Metalle* [2]). — Trotz des vorwiegend physikalischen Interesses dieser werthvollen Arbeit beansprucht dieselbe auch die Aufmerksamkeit des Chemikers, da sie ein ganz neues Kriterium für die Existenz oder Nichtexistenz von Metall*verbindungen* in Metalllegirungen gewährt. Verfasser zeigt nämlich, dafs es möglich ist, den galvanischen Widerstand und die Umsetzung des galvanischen Stromes in metallischen Leitern in (Joule'sche) Wärme nicht nur qualitativ, sondern sogar zahlenmäfsig mit den thermoelektrischen Erscheinungen und deren bekannten Gesetzen zu verknüpfen. Die Anschauung, dafs an den Berührungsstellen der heterogenen Molekeln in einer Legirung durch einen hindurchgesandten Strom thermoelektrische Gegenkräfte geweckt werden, ergiebt unmittelbar die Folgerung, dafs der zu beobachtende *Widerstand* einer Legirung sich berechnen läfst als eine Summe, die aufser den Widerständen der legirten reinen Metalle noch ein Glied enthält, welches diese thermoelektrische Gegenkraft zwischen den verschiedenartigen Molekeln darstellt, also wenn C der beobachtete Widerstand der Legirung, A der aus dem Mischungsverhältnifs der reinen Metalle zu berechnende Mittelwerth ihrer specifischen Widerstände, und B die thermoelektrische Gegenkraft alle für 0° bezeichnet, mit den resp. Temperaturcoëfficienten γ, α und β, so wäre

$$C(1+\gamma t) = A(1+\alpha t) + B(1+\beta t) \text{ bei } t^0$$
und
$$C = A + B \text{ bei } 0^0.$$

[1]) Ann. Phys. 62, 599; vgl. Abegg, dieser JB., S. 238. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 201 u. 217.

Aus der mathematischen Entwickelung ergiebt sich, dafs B ein Maximum für variirende Metallmischungsverhältnisse aufweisen mufs und natürlich bei den *reinen* Metallen verschwindet, so dafs der *Widerstand C verschieden gemischter Legirungen eines bestimmten Metallpaares ebenfalls ein Maximum hat*, was die Erfahrung an den meisten Legirungen schon längst ergeben hat. Da der zu beobachtende *Temperaturcoëfficient*

$$\gamma = \frac{A\alpha + B\beta}{C} = \frac{A\alpha + B\beta}{A + B}$$

ist, und nach der Erfahrung β fast stets gleich Null ist, so wird $\gamma = \frac{A\alpha}{A + B}$, also gleich α, wenn B verschwindet, d. h. bei den reinen Metallen, und kleiner als α bei allen Legirungen, die zwischen den reinen Metallen liegen, also *besitzt der Temperaturcoëfficient γ des Widerstandes verschiedener Legirungen zweier Metalle ein Minimum.* Offenbar mufs nun eine Metall*verbindung* genau wie ein reines Metall sich verhalten, da in einer solchen nur gleichartige Molekeln neben einander liegen, und deshalb auch keine thermoelektrischen Gegenkräfte (die durch Berührung *verschiedenartiger* Molekeln entstehen) auftreten können. Bilden also zwei Metalle 1 und 2 in irgend einem Verhältnifs eine Verbindung 1, 2, so mufs beim Variiren der Legirungsverhältnisse vom Metalle 1 aus bis zur Verbindung 1, 2 der Widerstand ein Maximum, sein Temperaturcoëfficient ein Minimum besitzen, und ebenfalls bei den Legirungen von der Verbindung 1, 2 bis zum reinen Metall 2. Die Curve für die *Widerstände* mufs also beim Legirungsverhältnifs der Verbindung 1, 2 eine *Spitze nach unten*, die für die *Temperaturcoëfficienten* eine solche *nach oben* aufweisen, und das Vorhandensein einer solchen Spitze ergiebt unzweideutig die Existenz und nach ihrer Lage die Zusammensetzung der Metallverbindung. Es gelingt Verfasser, bei den Cu-Zn-Legirungen mit einer an Gewifsheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die Verbindung CuZn (mit 50,6 Proc. Zn) aus Beobachtungen von Haas (1894 Ann. Phys.) nachzuweisen. Das Verhalten der Au-Ag-, Au-Cu-, Cu-Ni- und Cu-CuZn-Legirungen, über welche Beobachtungen vorlagen, läfst sich mit den aus den Ableitungen des Verfassers hervorgehenden Formeln in auszgezeichneter Uebereinstimmung berechnen, wie die Tabellen und Curvenzeichnungen beweisen. Verfasser weist auf die Bedeutsamkeit des Studiums von Legirungen zwecks Auffindung von Metallverbindungen hin, da letztere möglicher Weise viel edler als die Metallcomponenten

sein können, wie das Messing (wesentlich CuZn) beweist, welches oxydationsbeständiger ist sowohl als Zink, wie auch als Kupfer. *Ab.*

E. van Aubel. Ueber einige neuere Arbeiten betreffend den *elektrischen Widerstand des Wismuths* [1]). — Verfasser weist auf seine Resultate bezüglich des vorliegenden Gegenstandes von 1888, 1889 und 1893 in einer kurzen Uebersicht hin und findet in den neueren Arbeiten von Leduc (1891), Griffiths (1895), Drude und Nernst (1891), Henderson (1895), Dewar und Fleming (1895 bis 1897), Lenard (1890), Ihle (1896) zum gröfsten Theile seine früheren Ergebnisse bestätigt. Einige auffällige Abweichungen geben Anlafs zu neuen Untersuchungen. Es zeigt sich, dafs die abweichenden Ergebnisse von Ihle von erheblichen Verunreinigungen durch Blei und Kupfer, die dem Ihle'schen Präparat beigemengt sind, herrühren. Alle Verunreinigungen — Blei ist die gewöhnlichste — erhöhen den Widerstand des Wismuths beträchtlich und der Gang des Widerstandstemperaturcoëfficienten wird unregelmäfsig. Dem im Handel befindlichen als „rein" bezeichneten Wismuth, aufser dem nach Lenard oder Classen von Hartmann und Braun hergestellten, ist zu mifstrauen, es ist erheblich verunreinigt. Die Zahlen von Dewar und Fleming bezüglich der Veränderlichkeit der Wismuthwiderstände mit der Temperatur weisen sowohl unter einander auffällige Abweichungen auf, wie sie auch mit einigen Angaben des Verfassers im Widerspruch stehen. Zur Erklärung wird hier an Versuchen mit einem stärkeren geradlinigen Stück Wismuthdrahtes wahrscheinlich gemacht, dafs die von den beiden Engländern benutzten feinen und in Spiralen aufgewundenen Drähte bei den tiefen Temperaturen durch Deformationen erhebliche secundäre Widerstandsänderungen erlitten haben. Die vom Verfasser neu bestimmten einwandsfreien Werthe sind für den specifischen Widerstand bei 0°: $R_0 = 105{,}89 \times 10^3$; bei 13,8°: $R_{13,8^0} = 111{,}61 \times 10^3$ für den Temperaturcoëfficienten K, wenn $R_t = R_0\,(1 + Kt)$: zwischen + 13,8° und + 56,5°: $K = +\,0{,}003\,91$; zwischen + 13,8° und + 72,8°: $K = +\,0{,}004\,12$. *Ab.*

C. E. Guillaume. Untersuchungen über *Nickelstahl*. Ausdehnung bei hohen Temperaturen; elektrischer Widerstand [2]). — Verfasser untersucht bei Temperaturen von 0 bis + 220° zunächst die Wärmeausdehnung von Nickelstahllegirungen verschiedenen Gehalts, deren magnetische Aenderungen reversibel sind. Es ergab sich, dafs mit steigender Temperatur die Legirungen zuerst bis

[1]) Arch. ph. nat. 4, 10, 329. — [2]) Compt. rend. 125, 4, 235.

ins Gebiet der magnetischen Veränderung lineare Temperaturausdehnung besitzen, dann folgt ein Gebiet plötzlichen Ansteigens des Ausdehnungscoëfficienten, um nachher wieder linear zu werden. Der elektrische Widerstand ergab sich grofs und mit der Temperatur ganz stetig veränderlich, worauf die Aenderung der magnetischen Eigenschaften sich ohne irgend einen solchen Einflufs ergab, wie derselbe sich bei der Ausdehnung constatiren liefs. *Ab.*

A. Abt. *Leitungswiderstand* und *specifische Wärme* einiger *Eisenoxyde* und *Eisensulfide* [1]). — Verfasser unterwirft das Verhalten einiger natürlich vorkommender Eisenoxyde und -sulfide einer Prüfung und findet, dafs der specifische Widerstand derselben meist sehr grofs ist und aufserdem an verschiedenen Exemplaren selbst gleicher Zusammensetzung und von gleichem Fundort sehr verschieden ist, so dafs dies elektrische Verhalten offenbar keine physikalische Constante der als frei von Sprüngen bezeichneten Mineralien darstellt. Aus diesem Grunde kann auch von einer Mittheilung der Tabellen abgesehen werden; erwähnt sei nur die nach der ungefähren Durchschnittsgröfse des specifischen Widerstandes geordnete Reihenfolge der untersuchten Mineralien, die sämmtlich ungarischen Ursprungs sind: Nickelerz, Pyrrhotit, Chalkopyrit, Pyrit, Magnetit, Hämatit, Siderit; der specifische Widerstand in Ohm pro 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt (also in 10^4 fachem Mafs der gewöhnlichen Einheiten für Metalle) steigt von 0,003 beim Nickelerz bis auf 7000 beim Siderit. Nur die beiden ersten der Reihe besitzen eine nennenswerthe metallische Leitfähigkeit. Für die specifischen Wärmen ergaben sich für Pyrrhotit 0,154, Magnetit 0,165, Hämatit 0,175, Nickelerz 0,104 als sehr sichere Mittelwerthe genauer Bestimmungen, die, soweit untersucht, mit Werthen von Regnault gut übereinstimmen. *Ab.*

Carl Fritsch. Ueber das elektrolytische Leitvermögen fester Körper [2]). — Es wurden qualitativ-quantitativ Salze (im Luftbad) entweder als über den Zuleitungscontacten ad 1. getrocknete Niederschläge, oder ad 2. geprefste, mit Paraffinöl überzogene Platten untersucht. Man versah die Salze alsdann mit Beimischungen, bei 1. durch Aufgiefsen des gelösten Zusatzes und Eintrocknen, bei 2. durch Verreiben vor dem Pressen (oder Zusammenschmelzen). Vor der Untersuchung erfolgte stets Trocknung bei ca. 120° bis zur Constanz des Leitvermögens. I. *Silber- und Bleihalogenide* mit Bleimischung von *Alkalihalogeniden* (nach 1. vorbereitet). A. *Nach dem Zusatz fand durchgängige Leitfähigkeits-*

[1]) Ann. Phys. 62, 474. — [2]) Daselbst [N. F.] 60, 300—314.

vermehrung statt. B. Dieselbe nahm bei Bromsilber mit Bromkaliumzusatz mit der Zeit zu (wohl durch allmähliche, gegenseitige Diffusion in einander). Auf Mattglas getrocknete Silberhaloidsalze zeigten sehr oft das von Arrhenius beobachtete Steigen des Leitvermögens bei Belichtung, nicht aber Bleichlorid, rein oder vermischt (im Gegensatz zu R. S. Norris). II. *Blei-Quecksilber-Kupferhalogenide mit Zusatz von Alkalihalogeniden* (geprefste Platten). *Verhalten nach* A. In einzelnen Fällen schien die stark vermehrte Leitfähigkeit mit der Menge des Zusatzes zu wachsen. III. *Bleihalogenide mit Zusatz von Alkalihalogeniden*, zwischen 10 und 180° untersucht. *Stets Verhalten nach* A; bei höherer Temperatur leiten reine und verunreinigte Substanz besser als bei niedriger. Die Unterschiede in den Temperaturcoëfficienten sind kleiner als bei den Leitfähigkeiten. IV. *Kieselsäure (bezw. deren Anhydrid) mit Zusatz von Metalloxyden.* Bei niederer Temperatur ausnehmend schlechtes Leitvermögen (wohl durch geringere Plasticität), doch *deutliches Verhalten nach* A, auch bei höheren Wärmegraden. V. Von *einer Reihe Metalloxyde* wurde eins nach dem anderen als reine Substanz, die übrigen als Zusätze verwendet. Die durch letztere erfolgenden *Aenderungen des Leitvermögens nach* A zeigten sich von derselben Gröfsenordnung. Bei Auffassung aller Mischungen als feste Lösungen erklärt sich in Analogie mit den flüssigen das Verhalten nach A durch Ionisirung des Zusatzes mittelst der reinen Substanz. Die Frage, ob reinste Salze leiten, ist noch eine offene. *Sch.*

A. Coehn. Ueber *elektrische Wanderung von Colloiden* [1]. — Verfasser demonstrirt der Elektrochemiker-Versammlung in München einige Versuche, in denen analog der Ionenwanderung durch die Elektrodenladungen Colloide in wässeriger Lösung zu einer gegen eine Elektrode gerichteten Bewegung veranlafst werden. Als Erklärung dafür wird angeführt, dafs die Berührung der beiden heterogenen Körper Wasser und Colloid eine elektrische Doppelschicht erzeugt, deren einer Theil im Wasser, der andere im Colloid liegt. Da aus anderweitigen Erfahrungen hervorgeht, dafs Wasser gegen alle Körper sich positiv ladet, so müfsten die Colloide sich negativ laden, also zur (positiven) *Anode* wandern. In der That thun dies Tannin, Caramel, Stärke. In entgegengesetzter Richtung wandert dagegen colloidales Eisenhydrat. *Ab.*

H. Picton und S. E. Linder. Lösung und Pseudolösung. III. Theil. Die elektrische Convection gewisser gelöster Sub-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 63.

stanzen [1]). — Verfasser untersuchen Lösungen einiger Colloide (Eisenhydrat, Kieselsäure, Schwefelarsen) und Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und constatiren im Allgemeinen eine Bewegung des gelösten Stoffes von einer der Elektroden fort. Dies tritt jedoch, wie natürlich, nur ein, wennn ein meſsbarer Strom die Lösung passirt, und um so weniger, je schlechter die Lösungen leiten, also je weniger Strom hindurchgeht. Die Richtung der Convection stimmt mit dem chemischen Charakter der Substanzen zusammen, die sauren (Anionenbildner) gehen von der Kathode, die basischen (Kationenbildner) von der Anode fort. Beim Mischen von zwei solchen wässerigen Lösungen coaguliren die beiden gelösten Stoffe häufig und bilden „Lösungen niedrigeren Grades", also wohl mehr oder weniger grobe Emulsionen, deren coagulirte Substanz so nur in einem Sinne unter dem Einflusse des Stromes wandert, falls sie nicht durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht, und die Componenten die ihrer eventuell gegensätzlichen Natur entsprechenden entgegengesetzten Richtungen einzuschlagen vermögen, wie z. B. Anilinblau und Methylviolett. *Ab.*

Leitfähigkeit wässeriger Lösungen.

R. Malmström [2]) besprach *die Messung grosser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom.* Bei der von Wildermann angegebenen Methode soll der Widerstand in einem aus einem Element, der Zelle und einem Galvanometer bestehenden Stromkreise, in dem gegenüber dem Widerstand der Zelle und der Spannung des Elements der Widerstand des Stromkreises und die Polarisation vernachlässigt werden können, durch den Galvanometerausschlag gemessen werden. Diese Methode verwirft er als ungenau. Leicht und genau kann man dagegen elektrolytische Widerstände von über 1000 Ohm in der gewöhnlichen Brückencombination durch den Galvanometerausschlag mit Gleichstrom messen, wenn man platinirte Elektroden benutzt, den Strom nur kurze Zeit schlieſst und jedes Mal die Stromrichtung ändert. Für Widerstände von über 100000 Ohm kann man auch nicht platinirte Elektroden benutzen. Die Methode empfiehlt sich durch ihre Einfachheit besonders für technische Zwecke. Für Widerstände unter 500 Ohm werden dagegen die Resultate schon bei Anwendung von 11 qcm groſsen Elektroden in Folge der Polarisation ungenau. *Wy.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 568. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 331—335.

W. Stroud und J. B. Henderson. Eine befriedigende Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeit vermittelst continuirlicher Ströme [1]). — Es wird in bekannter Art eine Ausgleichszelle neben der gewöhnlichen angewandt, nur dafs die Kathode von der Anode in beiden Zellen durch verschieden lange Elektrolytschichten getrennt ist, deren Widerstandsdifferenz mittelst Wheatstone'scher Brücke, Rheostat und Galvanometer bestimmt wurde. Da die Polarisation in beiden Zellen nicht genau gleich ausfällt, so benutzte man Widerstände von der Ordnung 20000 Ohm (je 1000 Ohm in den zwei unbesetzten Brückenzweigen) und arbeitete mit 30 Volt Spannung. Zur Constanthaltung der Temperatur erwies sich ein Oelbad nothwendig. Für $^1/_5$ Mol. Aequ. reines Chlorkalium per Liter ergab sich $\frac{k}{\mu}$ (nach Kohlrausch's Bezeichnung) bei 18° C. $= 1012,2 \times 10^{-8}$, bei nicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirtem, sonst ähnlich gereinigtem Salz zu $1008,3 \times 10^{-8}$. Die Differenz dieser Zahlen übersteigt die angegebenen Fehlergröfsen der Methode. Kohlrausch, bezw. Bouty und Krannhals fanden 1009 bezw. 1035 und (interp.) 1003×10^{-8}. Die Anwendung der Ausgleichszelle in dem bekannten Verfahren mit Wechselstrom erzielte bis zu 1000 Ohm Widerstand absolutes Stillschweigen des Telephons, welches sonst immer schwach summte. Verfasser gaben weitere diesbezügliche Versuche auf, da sehr wenig Hoffnung war, ihnen die Genauigkeit der zuerst beschriebenen Methode geben zu können. *Sch.*

Ernst Haagn. Ueber den inneren Widerstand galvanischer Zellen [2]). — Aufgabe der Untersuchung war, Methoden zur Widerstandsmessung von Zellen zu erproben, wo die bisher bekannten ungenaue Resultate ergaben, speciell Messung des Widerstandes bei gleichzeitiger Stromentziehung oder Elektrolyse. Auf Anregung von Nernst diente hierzu eine Wheatstone'sche Brücke, die in zwei Zweigen und vor der Secundärspule des Inductoriums Condensatoren enthielt, die also vom Gleichstrom nicht durchflossen werden konnte. Die Resultate der Arbeit lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: 1. Zellen mit grofser Polarisationscapacität können mit der Condensatormethode sowohl offen als auch während der Elektrolyse untersucht werden. Zur Verbesserung des Telephonminimums dient event. Einschalten einer Polarisationscapacität in den Zweig des Vergleichswiderstandes. 2. Der Widerstand galvanischer Zellen bei gleichzeitiger Elektro-

[1]) Phil. Mag. 43, 19—27. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 97—122.

lyse ist unabhängig von der Stromdichte an den Elektroden; die kleinen Aenderungen sind offenbar durch Concentrationsverschiebungen bedingt. 3. Die Messungen von Accumulatoren bei Ladung und Entladung zeigen die Abhängigkeit des Widerstandes von der Schwefelsäureconcentration. Alle Messungen beweisen die Sicherheit und einfache Handhabung der Methode. *Bs.*

T. W. Richards und J. Trowbridge. Die Wirkung *grofser Stromstärke auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten* [1]). — Die Verfasser messen Widerstände durch ihren dämpfenden Einflufs auf elektrische Schwingungen, welch letztere mit Hülfe von Entladungen verschiedener grofser Condensatoren, einer Hochspannungsbatterie von 10000 Accumulatorzellen und einer Funkenstrecke erzeugt werden und den betreffenden elektrolytischen Widerstand passiren. Die Schwingungen und ihre Dämpfung wurden photographisch registrirt. Es ergab sich, dafs (entgegengesetzt den Befunden bei verdünnten Gasen) elektrolytische Flüssigkeitswiderstände innerhalb der Versuchsfehler völlig unabhängig von der Stromstärke sind. Untersucht wurden Lösungen von Kupfer-, Zink- und Cadmiumsulfat mit unpolarisirbaren (also aus dem Metall des Salzes bestehenden) Elektroden. Die Methode giebt jedoch auch mit polarisirbaren, z. B. Platinelektroden, in Kupfersulfat dieselben Resultate. *Ab.*

Willy Bein [2]) hält bei seinem Verfahren zur Elektrolyse die Zersetzungsproducte auch ohne Diaphragma dadurch in der Nähe der Elektroden, so lange der Strom durch die Flüssigkeit geht, dafs er Wirbelströmungen in ihr vermeidet und mit horizontalen Elektroden nur so lange zersetzt, als noch eine schmale, aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Trennungschicht zwischen den Flüssigkeiten um die Elektroden herum vorhanden ist. Diese Flüssigkeiten können dann, nachdem an der Stelle der neutralen Schicht eine undurchlässige Scheidewand eingeschoben ist, getrennt von einander abgelassen werden. *Ps.*

W. Bein. Die Begleiterscheinungen der Elektrolyse und ihre Bedeutung für die Technik [3]). — Der Verfasser entwickelt ein ausführliches Bild der Entstehung und Bewegung verschiedenartiger Flüssigkeitsschichten im Zusammenhang mit der Ionenbewegung bei der Elektrolyse von Lösungen. Aus eigenen Beobachtungen führt er an, dafs bei der Elektrolyse einer 15 proc. Chlornatriumlösung die Kathodenschicht (welche 8 Proc. NaOH

[1]) Phil. Mag. [5] 43, 376. — [2]) D. R.-P. Nr. 84547 v. 22. October 1893; Patentbl. 17, 100. — [3]) Zeitschr. Elektrotechn. 2, 276—283.

neben 1 bis 2 Proc. NaCl enthält) sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,0009 cm pro Secunde bei einem Potentialgefälle von 1 Volt gegen die unzersetzte Lösung bewegt. Ferner weist der Verfasser auf die Nothwendigkeit hin, die Wanderung der Ionen in gemischten Lösungen eingehend zu untersuchen, und discutirt zum Schlufs die Frage nach der Erhaltung einer neutralen Zone zwischen Anoden- und Kathodenschicht bei der Elektrolyse. — Zur Vermeidung von Wirbelströmen, die diesen typischen Verlauf der Elektrolyse stören, mufs in unbewegten Elektrolyten mit einer Strombahn von möglichst geringem Querschnitt und horizontal angelegten Elektroden gearbeitet werden; die Lage der Elektroden zu einander ist willkürlich; ihre Entfernung wird aus ökonomischen Gründen möglichst klein gewählt werden. Als Beispiel wird die Elektrolyse von Kaliumsulfat in einem doppelten U-Rohr erläutert, in welchem die untersuchte Grenzschicht ein Diaphragma ersetzt. *Br.*

G. Bredig. Ueber Wärmeleitung und Ionenbewegung[1]. — Ganz analoge Regelmäfsigkeiten zu denjenigen, welche Höfker (Diss. Jena 1892) für die Dämpfe von Aminbasen gefunden, sind vom Verfasser auch für den Elektricitätstransport durch die Kationen jener Basen in wässeriger Lösung constatirt worden und zwar sowohl bezüglich des Einflusses der Isomerie als auch desjenigen der Gröfse des Alkyls. — Mit Hülfe einer linearen Formel und der Kationenbeweglichkeiten werden die Wärmeleitungsconstanten auch berechnet und in befriedigender Uebereinstimmung mit den Versuchszahlen gefunden. Ob der beobachtete Parallelismus ein allgemeiner für Leiter zweiter Classe (für solche erster Classe ergiebt sich nach Wiedemann und Franz sogar diesbezügliche Proportionalität) oder nur innerhalb enger Grenzen gültig ist, können erst weitere Versuche entscheiden. Die Beweglichkeit der Kationen von Aminbasen darf übrigens nicht mit dem Wärmeleitungsvermögen ihrer wässerigen Lösungen verglichen werden, weil in Lösungen die Leitung der Wärme zumeist nur vom Lösungsmittel, die der Elektricität aber nahezu ausschliefslich vom gelösten Körper allein bewirkt wird. Da ferner die Vergröfserung complexer Ionen um ein H-Atom nach den Arbeiten Ostwald's und seiner Schüler keinen bedeutenden Einflufs auf die Ionenbeweglichkeit ausübt und die diesbezügliche Reihenfolge nicht wesentlich ändert, so kann man die Eigenschaften von Kationen NR_3H mit denen der Molekeln NR_3 im obigen Sinne vergleichen. *Sch.*

[1]) Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar. Stockholm (1895). S. 665—671; Ref.: Zeitschr. anorg. Chem. 14, 142.

J. Bosi. Ueber den *Widerstand von wässerigen Salzlösungen in Bewegung* [1]. — Um zwischen der Theorie von Hittorf, die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen annimmt, und einer anderen (fälschlich Arrhenius zugeschriebenen) zu entscheiden, bei der die Bildung und Zersetzung von polymeren Molekeln und Ionen stattfinden soll, unternimmt Verfasser Versuche über Beeinflussung der Leitfähigkeit von Elektrolyten durch in ihnen vorhandene Bewegung. Er ist der Ansicht, dafs die Bewegung der Flüssigkeit auf wandernde Ionen keinen, dagegen auf polymere, daher voluminöse, Molekeln einen Einflufs besitzen müfste. Dieser nach des Verfassers Versuchen anscheinend vorhandene Einflufs wird gemessen, indem in einer gleichzeitig von elektrischem und Flüssigkeitsstrome durchflossenen Röhre die Potentialdifferenz zweier in festem Abstand befindlicher Stellen mittelst Elektrometers gemessen wird. Das Verhältnifs der Widerstände ist demjenigen der Potentialdifferenzen an den Elektrometerenden gleich. Ohne Rücksicht auf eventuelle Einflüsse verschiedener Stromstärken und Bewegungsgeschwindigkeiten werden Messungen mitgetheilt, nach denen $ZnSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen bei Bewegung im Sinne des Stromes ihren Widerstand im Vergleich zur Ruhe verkleinern, KNO_3 und KCl vergröfsern; bei K_2SO_4 ist kein Einflufs der Bewegung constatirbar. Bedenklich ist, dafs das Widerstandsverhältnifs beim Strömen in entgegengesetztem Sinne nicht reciproke Werthe ergiebt, also dafs beim Bewegen der Flüssigkeit in einem Sinne der Widerstand nicht im gleichen Verhältnifs zunimmt, wie er bei der Bewegung im entgegengesetzten Sinne abnimmt, ein Umstand, der die Zuverlässigkeit der erhaltenen Werthe zweifelhaft macht. *Ab.*

S. Lussana. Beitrag zum Studium des *elektrischen Widerstandes* der Lösungen als Function des *Druckes* und der *Temperatur*. I. Abhandlung [2]. — Untersucht wurden bei Drucken von 1 bis 1000 Atmosphären und Temperaturen von 5 bis 60° die Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen von $BaCl_2$, $ZnCl_2$, KCl, NH_4Cl, $NaCl$ und HCl. Danach ändert sich der Temperaturcoëfficient der Leitfähigkeit mit der Verdünnung bis zu einem Maximalwerth, der für alle Elektrolyte identisch zu sein scheint und mit der Temperatur stark abnimmt. Der Widerstand nimmt bis 30° sehr rasch, über 30° beträchtlich langsamer ab, so dafs ein plötzlicher Krümmungswechsel der betr. Curve anzunehmen

---

[1]) Nuov. Cim. [4] 5, 249; nach Zeitschr. Elektrochem. 4, 95. — [2]) Nuov. Cim. [4] 5, 357 u. 441; nach Ann. Phys. Beibl. 21, 874.

ist, der mit dem Verhalten der inneren Reibung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen in Analogie gebracht wird. Bei Druckvermehrung sinkt der Widerstand verdünnter Lösungen; dies Sinken wird mit steigender Temperatur erst schnell, dann langsam geringer, so dafs eine „Inversionstemperatur" zu existiren scheint, bei der der Widerstand vom Druck unabhängig wird. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Drucke ist diesem nicht proportional, sondern wächst langsamer, woraus auch auf einen „Inversionsdruck" bei gegebener Temperatur mit maximaler Leitfähigkeit geschlossen wird. Die Leitfähigkeitsänderung mit der Temperatur wird zugleich mit dem Druck gröfser für sehr verdünnte Lösungen, dagegen bei wachsendem Druck kleiner für concentrirtere. Der Druck vergröfsert die Dissociation der Elektrolyte und vermindert die innere Reibung, erleichtert also die Beweglichkeit der Ionen. Bei Wasser scheinen ähnliche Gesetze zu gelten. Die von Faujung (1894) so klar durchgeführte Trennung der einzelnen Factoren, in die die Wirkung des Druckes in physikalischer Hinsicht zerlegbar ist, wie Volumänderung, Ionenbeweglichkeit und Einflufs auf den Dissociationsgrad, vermifst man in vorliegender Arbeit. *Ab.*

S. Roslington Milner[1]). Notiz über die Aenderung des Dissociationscoëfficienten mit der Temperatur. — Die elektrolytische Dissociation ist ein specieller Fall des chemischen Gleichgewichtes, für welches bereits früher von van 't Hoff in allgemeiner Form eine Beziehung für den Einflufs der Temperaturänderung unter Zugrundelegung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet worden ist. Um die sonst sehr erheblichen algebraischen Schwierigkeiten zu umgehen, die sich im allgemeinsten Falle darbieten würden, hat van 't Hoff die Annahme machen müssen, dafs die Concentrationsänderungen bei der betrachteten Reaction nur unendlich klein sind, so dafs also die Zusammensetzung der Lösung als wesentlich constant angesehen wurde. Wenn diese Annahme auch der Gültigkeit der abgeleiteten Beziehung keinen Abbruch thut, so ist es doch besser, wenn man ohne diese Beschränkung auskommen kann. Roslington Milner führt nun den Nachweis, dafs dies in dem speciellen einfachen Falle eines dissociirten binären Elektrolyten wohl möglich ist, und entwickelt für diesen die van 't Hoff'sche Formel ohne Zuhülfenahme der beschränkenden Voraussetzung constanter Concentrationsverhältnisse. *R.*

---

[1]) Phil. Mag. [5] 43, 286—290.

E. v. Stackelberg[1]) leitete bezüglich *der Vertheilung des Stromes in einer Lösung auf mehrere Ionen* von verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten Formeln dafür ab, wie die Ionen von einer gewissen Elektricitätsmenge in Bewegung gesetzt werden und welchen Antheil die einzelnen Ionen an dem Transport dieser Elektricitätsmenge haben. *Wy.*

A. Schrader[2]) suchte in einer Arbeit über die *Elektrolyse von Gemischen* das Verhältnifs x zu ermitteln, in welchem sich der Strom in einer Mischung der Lösungen zweier Elektrolyte auf die einzelnen Componenten vertheilt. Hierzu elektrolysirte er in einem geeigneten Apparate verschiedene Mischungen und stellte die Ueberführungszahlen der Componenten durch Bestimmung der Abnahme bezw. der Zunahme der Ionen an der Anode und Kathode fest. Zur Untersuchung kamen Gemische der Lösungen von Chlorkalium und Jodkalium und der von Kupfersulfat und Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen und Aequivalentverhältnissen. Aus den gefundenen Ueberführungszahlen wurde die bei der Mischung erfolgende Aenderung des Dissociationsgrades der Componenten berechnet. Es ergab sich, dafs für die Gemische von Chlorkalium- und Jodkaliumlösungen das Verhältnifs des Dissociationsgrades der Componenten in Folge der Mischung kleiner wird, als es vorher war; bei der Mischung von Kupfersulfat- und Schwefelsäurelösungen geht der Dissociationsgrad der Schwefelsäure zurück, der des Kupfersulfats nimmt zu. Das Verhältnifs x zeigt sich sowohl von dem Mengenverhältnifs der Componenten als auch von der Verdünnung abhängig. — Sodann bestimmte er die Kupfermenge, welche bei der Elektrolyse gemischter Lösungen von Kupfersulfat und Schwefelsäure durch den primär frei werdenden Wasserstoff secundär ausgeschieden wird, durch Wägung des auf der Kathode niedergeschlagenen Kupfers und Abzug der mit Hülfe des unter gleichen Verhältnissen erhaltenen Werthes für x berechneten Menge des primär ausgeschiedenen Metalles. — Endlich wurde die Ueberführungszahl der Essigsäure bestimmt. Dieselbe nähert sich mit zunehmender Verdünnung dem theoretischen Werth $n = 0{,}119$, erreicht ihn aber auch bei der Verdünnung 1 g-Mol. in 4 Liter noch nicht. *Wy.*

E. H. Loomis[3]) hat das *specifische Gewicht und die Leitfähigkeit der Normallösungen von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd,*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 493—496. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 501—505. — [3]) Ann. Phys. 60, 547—551.

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure bei 18° bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

	spec. Gew.	Leitfähigkeit
NaOH	1,0418	145 . 10^{-7}
KOH	1,0481	170 . 10^{-7}
HCl	1,0165	279 . 10^{-7}
HNO_3	1,0324	285,5 . 10^{-7}
$^1/_2 SO_4H_2$	1,0306	183 . 10^{-7}
$^1/_2 C_2H_2O_4$	1,0199	55 . 10^{-7}

Wy.

E. Baur. Bestimmung der Affinitätsgröfsen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren [1]. — Es wurde bei 0, 10, 20, 30, 40° die elektrische Leitfähigkeit von *Nitroharnstoff*, *Nitromethan*, *Amidotetrazol* in wässeriger Lösung und in verschiedener Verdünnung derselben bestimmt. Desgleichen bezüglich der *Natriumverbindungen* ($^1/_{1000}$-normal) genannter drei Substanzen. Nur bei 0° wurden *Benzolsulfonitramin* und dessen $^1/_{1000}$-normales *Natriumsalz* untersucht. Ersteres erlaubt nicht wegen zu starker Dissociation eine Constante zu berechnen. Bei den anderen Körpern ergab sich 100 *K* bei

	0°	10°	20°	30°	40°
für Nitroharnstoff zu	0,00388	0,00555	0,00700	—	—
„ Nitrourethan „	0,0303	0,0385	0,0483	0,0571	0,0644
„ Amidotetrazol „	0,0000312	0,0000416	0,0000573	0,0000744	0,0000914

Im Gegensatz zu *Sauerstoffsäuren* (Carbonsäuren, z. B. Essigsäure) *nehmen die Constanten mit der Temperatur stark zu.* Wäre dies Verhalten ein allgemeines, so könnte entschieden werden, ob ein Säurewasserstoffatom an ein Stickstoff- oder an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Schliefslich berechnet Verfasser nach der van 't Hoff'schen bekannten Formel die Dissociationswärmen für die erstgenannten drei Verbindungen aus der Aenderung der *K* mit der Temperatur. *Sch.*

G. Carrara und U. Rossi. Ueber die Energie einiger Basen von gemischter Function [2]. — Unter Basen von gemischter Function verstehen die Verfasser solche, welche im gleichen Molekül einen Atomcomplex mit saurer und einen solchen mit basischer Function besitzen, wie z. B. *Gycocoll*, *Taurin*, *Betain*, *Dimethyltetin.* Es werden bereits bestehende Gründe angeführt, welche für oder wider die Möglichkeit eines Zusammenschlusses (innere Neutralisation) jener beiden Atomgruppen in der Molekel sprechen, welcher letztere z. B. bei Betain und Dimethyltetin mit Anhydridbildung unter Wasseraustritt verbunden ist. Jene Möglichkeit

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 409—416. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, 152—158.

ergiebt vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie z. B. für Dissociation des Betainchlorids:

$$\mathrm{Cl} \mid \mathrm{N(CH_3)_3CH_2COO} \mid \mathrm{H} = \overset{-}{\mathrm{Cl}} + \overset{+}{\mathrm{H}} + \overset{|}{\mathrm{N}}\mathrm{(CH_3)_3CH_2CO}\overset{|}{\mathrm{O}},$$

d. h. es bilden sich Salzsäure und das innere Anhydrid des Betains, welcher Vorgang mit dem der Neutralisation, z. B. $\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{OH}} + \overset{+}{\mathrm{H}} \mid \mathrm{Cl} = \mathrm{HOH} + \overset{-}{\mathrm{Cl}}\overset{+}{\mathrm{Na}}$, verglichen wird. Analog zerfiele etwa in Lösung bestehendes Hydrat des Betains. Um diese Folgerungen aus der Theorie zu prüfen, beabsichtigen die Verfasser die molekulare Leitfähigkeit oben erwähnter Basen und einiger ihrer Salze mittelst der Wechselstrom-Telephonmethode (Kohlrausch) zu bestimmen, und die durch genannte Salze bewirkte Verseifung von Methylacetat zu messen. Zu dem Zweck erfolgt Ableitung der bekannten Formeln für den Gleichgewichtszustand bei Hydrolyse jener Salze in wässeriger Lösung. Auch finden sich Bemerkungen über Reindarstellung der Basen. *Sch.*

G. Carrara und U. Rossi. Elektrische Leitfähigkeit einiger Basen mit gemischter Function und ihrer Chlorhydrate [1]). — Die Abhandlung bringt im Wesentlichen die Leitfähigkeit der chlor- und bromwasserstoffsauren Salze mehrerer Basen bei verschiedener Verdünnung in wässeriger Lösung, woraus sich der Grad der Hydrolyse ergiebt und auch die Affinitätsconstante der Base ermittelt werden konnte. *Starke Hydrolyse*, d. h. wenig von der Leitfähigkeit der Salz- und Bromwasserstoffsäure abweichendes Leitvermögen zeigten die genannten Salze des *Betains*, *Dimethyltetins*, *Diäthyltetins*, *Dimethyl-α-propionyltetins*, eine *sehr geringe* diejenigen des *Dimethyl-β-propionyltetins* und *Diäthylselenetins*. Der *bromwasserstoffsaure Aethylester des Dimethyltetins* ergab aber so gut wie *keine Hydrolyse* (auch der salzsaure) und nahezu gleiches Leitvermögen mit dem bekannten des Triäthylsulfinchlorids. Die *Hydrate der freien Basen* des *Betains*, *Dimethyltetins*, *Diäthyltetins*, *Diäthylselenetins*, *Dimethyl-α-propionyltetins*, und der *Aethylester des Dimethyltetins* (über die Schwierigkeiten der Darstellung von Esterhydraten siehe die Abhandlung) *leiteten erwartungsgemäſs um so besser, je weniger ihre Salze hydrolysirt waren.* In einer Schluſstabelle werden die von Bredig [2]) und Walker [3]) studirten Basen zum Vergleich herangezogen. Die Verfasser arbeiteten mit Verdünnungen von $v = 16$ bis 2084 und ∞. Verschiedene Einzelheiten werden am besten l. c. nachgelesen. *Sch.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [7] 6, 208—216; vgl. vorstehendes Ref. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 321. — [3]) Daselbst 4, 319.

Leitfähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

W. C. Dampier Wetham. Die *ionisirende Kraft von Lösungsmitteln* [1]. — Verfasser bestimmt die Leitfähigkeiten von Mischungen, die einerseits aus Wasser, andererseits aus Essigsäure, Trichloressigsäure oder Ameisensäure bestehen, und zwar in Concentrationsabstufungen von reinem Wasser bis zur reinen Säure, so dafs theilweise die Säure, theilweise das Wasser als gelöster Stoff fungirt. Es ergiebt sich, dafs die Concentrations-Leitfähigkeitscurven der Lösungen von Wasser in *Essigsäure* und *Trichloressigsäure* deren Dielektricitätsconstanten (10, resp. < 10) klein gegen die des Wassers (80) sind, asymptotisch gegen die *Concentrations*axe verlaufen, während die Elektrolyte (z. B. Essigsäure, Trichloressigsäure, Ameisensäure), in *Wasser* gelöst, Curven ergeben, die zur *Leitfähigkeits*axe asymptotisch sind. Wasser in Ameisensäure (Dielektricitätsconstante $= 62$) ergiebt jedoch eine ganz andere Leitfähigkeitscurve, dieselbe ist eine gerade Linie, d. h. die Leitfähigkeit der Ameisensäure nimmt proportional der Wasserconcentration zu. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Ameisensäure durch Wasser zeigen, dafs letzteres im Zustande normaler (undissociirter) Molekeln in ersterer gelöst ist. Verfasser vermuthet, dafs in noch höher dielektrischen Lösungsmitteln als Wasser dieses ein regelrecht dissociirter Elektrolyt sein würde. Von den Leitfähigkeiten seien angeführt:

Essigsäure (18°)		Trichloressigsäure (60°)		Ameisensäure (18°)	
Gew.-Proc. Wasser	Leitfähigkeit in recipr. Ohm	Gew.-Proc. Wasser	Leitfähigkeit in recipr. Ohm	Gew.-Proc. Wasser	Leitfähigkeit in recipr. Ohm
0,0	$1,41 \times 10^{-15}$	0,0	0	2,47	$3,675 \times 10^{-13}$
4,22	5,88 "	0,80	$0,5 \times 10^{-15}$	3,41	5,111 "
8,10	13,96 "	1,59	2,0 "	6,11	9,435 "
14,98	50,73 "	4,62	68,9 "	18,28	32,76 "
30,58	283,6 "	10,15	1830 "	45,01	78,41 "
52,41	928 "	19,48	21150 "	61,71	99,48 "
84,14	1707 "	28,74	68800 "	84,79	86,17 "
98,06	839 "	53,0	238000 "	99,43	19,38 "
99,82	253 "	68,8	307000 "		
		80,5	292000 "		
		98,98	29200 "		

Ab.

[1] Phil. Mag. [5] **44**, 1—9.

P. Dutoit und E. Aston. Beziehung zwischen der *Polymerisation* der Flüssigkeiten und ihrer *dissociirenden Kraft* auf die Elektrolyte [1]). — Die Verfasser constatiren, dafs die stark dissociirenden Lösungsmittel offenbar zugleich solche sind, die nach Ramsay und Shields' Messungen (1893) stark polymerisirt sind. Ein anscheinend ursächlicher Zusammenhang zwischen Polymerisation und dissociirender Kraft zeigt sich des Weiteren, indem eine Reihe verschiedenster Elektrolyte, nämlich die Säuren: Essig-, Trichloressig-, Benzoë-, Salicyl-, Zimmtsäure, und die Salze: $KCNS$, NH_4CNS, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $NaBr$, $C_6H_4OHCO_2Li$, $C_6H_4OHCO_2Na$, $CdBr_2$, CdJ_2, NiN_2O_6, $CoCl_2$, CoN_2O_6, in Lösungen der polymerisirten (associirten) Lösungsmittel *Propionitril*, *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Methylpropylketon* und *Nitroäthan* untersucht und gut leitend gefunden werden. Aus den Zahlen ist jedoch nichts Genaueres zu entnehmen, da ein Reductionsfactor auf andere bekannte Leitfähigkeiten nicht angegeben ist. In Anbetracht der sehr geringen Leitfähigkeiten starker Elektrolyte in nicht associirten Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Xylol, Hexan (Kablukoff 1889), Chlorbenzol, Aethyljodid, Aethylbromid, Amylacetat (Dutoit und Aston), erscheint die Annahme der Verfasser gerechtfertigt. *Ab.*

C. Cattaneo [2]) bestimmte *die Ueberführungszahl des Chlors des Chlorwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln*, um weiteres Material für die von ihm geäufserte Vermuthung zu erbringen, dafs das Lösungsmittel auf die Ueberführungszahl der Ionen keinen oder doch nur einen sehr geringen Einflufs ausübt. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol, Glycerin, ein Gemisch von Aethylalkohol und Chloroform und ein solches von Aethylalkohol, Chloroform und Aethyläther benutzt. Als Anodenmaterialien erwiesen sich Kupfer und Gold am geeignetsten. Die zahlreichen Messungen ergaben als Ueberführungszahl des Chlors Durchschnittswerthe, die für die einzelnen Lösungsmittel etwas von einander abweichen; für Wasser, Aethylalkohol, Aethyläther und Chloroform liegen sie nahe bei 0,21, für Methylalkohol, Glycerin und Amylalkohol um 0,24. Die Schwierigkeit, genaue Resultate zu erzielen, läfst die Frage, ob diese Differenzen durch den Einflufs des Lösungsmittels oder durch Versuchsfehler hervorgerufen werden, noch offen. Der Einflufs des Lösungsmittels könnte aber nur sehr gering sein und möglicher Weise auch in

---

[1]) Compt. rend. 125, 4, 240. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, I, 279—286.

den physikalischen Verschiedenheiten der einzelnen Lösungsmittel, ferner in der Reibung der Ionen unter einander und am Lösungsmittel, und endlich in noch unbekannten secundären chemischen Vorgängen seine Erklärung finden. *Wy.*

H. P. Cady. Die *Elektrolyse* und elektrolytische Leitfähigkeit gewisser Substanzen *in Lösung in flüssigem Ammoniak*[1]. — Die Untersuchung der Lösungen in condensirtem Ammoniak fand in Vacuumbechern statt, welche durch ihre vorzügliche Wärmeisolation die Verdunstung so weit verlangsamten, dafs 15 ccm erst in drei Stunden verdampften. Reines Ammoniak leitet den elektrischen Strom kaum (71×10^{-7}), doch wird es durch geringe Quantitäten gelöster Salze ein sehr guter Leiter. Bei der Elektrolyse von Natrium- und Kaliumsalzen mit 110 Volt wurde eine Blaufärbung der Flüssigkeit bemerkt, die beim Oeffnen des Stromes wieder verschwindet. Von Weyl ist (1864) eine solche Blaufärbung wahrgenommen und der Lösung von Ammonium in Ammoniak zugeschrieben worden. Verfasser weist nach, dafs dies eine Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak ist. Setzt man einer solchen blauen Lösung Ammoniaksalze hinzu (z. B. das sehr lösliche Bromid oder Jodid), so wird, indem sich das Natrium damit umsetzt, die Blaufärbung vernichtet und statt des zu erwartenden Ammoniums wird Wasserstoff entwickelt, der auch bei der Elektrolyse von Ammonsalzen im flüssigen Ammoniak gebildet wird. Aus Ag-, Cu- und Ba-Salzen wird das betreffende Metall an der Kathode abgeschieden, ohne die Flüssigkeit zu färben. KJ in Ammoniak elektrolysirt, giebt bei 6 bis 12 Volt auf beiden Elektroden Niederschläge. Der an der Kathode neben Wasserstoff gebildete dunkelgraue Niederschlag reagirt heftig mit Wasser und scheint KNH_2 zu sein. Der blauschwarze bis olivgrüne Anodenniederschlag ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, KJ-Lösung, und stets mit Gasentwickelung, explodirt beim Erhitzen, Reiben und Berührung mit Säuren. Er entsteht auch bei der Elektrolyse anderer Jodide und wird für NH_3J angesprochen. HgJ_2, $AgNO_3$, PbN_2O_6 sind gut löslich und scheiden durch Elektrolyse die betreffenden Metalle ab. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak: sie leitet ausgezeichnet, ohne ihre blaue Farbe zu ändern, die nur bei schwachen Lösungen an der Kathode etwas intensiver wird. Da auch keine Polarisation wahrnehmbar ist, verhält sie sich wie ein metallischer

[1] J. physic. Chem. 1, 707.

Leiter, auch wächst hier im Gegensatz zu allen Elektrolyten die molekulare Leitfähigkeit μ nicht mit wachsender, sondern abnehmender Verdünnung. Es wird auf die parallele Thatsache hingewiesen, dafs nach J. J. Thomson Natriumdampf ein Leiter ist.

Gelöste Substanz	in Ammoniak bei — 34°		in Wasser		
	V	μ	V	μ	
KCl	nicht löslich genug		—	—	—
KJ	80	169	—	—	—
	100	178	100	116	+ 18°
	110	179	—	—	—
KBr	100	169	—	—	—
	120	179	128	117	+ 18°
	135	181	—	—	—
KNO_3	80	123	—	—	—
	100	124	100	114	+ 18°
	120	131	—	—	—
NH_4Cl	40	96,5	—	—	—
	50	98,5	—	—	—
	55	99	55,7	105	+ 18°
	61,5	103	—	—	—
NH_4Br	40	124	—	—	—
	50	132	—	—	—
	57,5	143	—	—	—
	67,5	144	—	—	—
NH_4J	40	146	—	—	—
	50	155	—	—	—
	60	173	—	—	—
NaBr	140	154	128	115,8	+ 25°
	150	158	—	—	—
NaJ	150	166	128	112,3	+ 25°
$AgNO_3$	140	147	166	110,3	+ 18°
HgJ_2	150	102	—	—	—
$HgCy_2$	130	39	—	—	—
PbN_2O_6	105	77	—	—	—
	130	88	—	—	—
Na-Metall	4,28	393	—	—	—
(Mol.-Gew. 23 angen.)	3,97	413	—	—	—
	3,8	448	—	—	—

Vorstehende Tabelle giebt die zu den Verdünnungen von V Litern flüssigen Ammoniaks einer gelösten Grammmolekel des Salzes gefundenen Molekularleitfähigkeiten μ und zum Vergleich die ent-

sprechenden Werthe für wässerige Lösung, woraus ersichtlich ist, dafs die Gröfsenordnung identisch ist, bald sind die der Ammoniak-, bald die der Wasserlösung zukommenden Leitfähigkeiten gröfser. *Ab.*

H. Carrara. Ueber die elektrolytische *Dissociation des Methylalkohols* und des in ihm *gelösten Wassers* [1]. — Die Dissociation des Methylalkohols in seine Ionen $\overset{+}{H}$ und $CH_3\overset{-}{O}$ sucht Verfasser dadurch zu bestimmen, dafs er die durch vielfach wiederholtes sorgfältiges Reinigen zu erreichende Minimalleitfähigkeit ermittelt. Zur Reinigung wurde der Methylalkohol, der acetonfrei war, mit Trockenabschlüssen über entwässertem Kupfersulfat, Baryumoxyd, metallischem Natrium und Phosphorsäureanhydrid mehrfach destillirt, zuletzt in völlig verschlossenem Glasapparat im Vacuum. Mit solchem Grade der Reinheit wurde er in das Mefsgefäfs, einen Destillationsballon mit communicirendem Widerstandsgefäfs, gegen Feuchtigkeit geschützt eingefüllt. An dem Ballon befand sich aufserdem ein Ansatzrohr, welches in kleinen dünnwandigen Glaskügelchen eingeschlossen gewogene Quantitäten Wasser oder Benzol enthielt und einen „Zertrümmerer“, welcher diese Quantitäten durch Zerbrechen der Kugeln in den Methylalkohol gelangen liefs. Der ganze Apparat wurde zugeschmolzen, nachdem er theilweise in Eis-Kochsalz eingesenkt bis auf 2 bis 3 mm Quecksilberdruck ausgepumpt war. Durch Abkühlen des Widerstandsgefäfses in einer Kältemischung konnte der Alkohol aus dem Ballon in dasselbe überdestillirt und seine Leitfähigkeit hier gemessen werden. Sie nahm beim Ausspülen des Gefäfses mit dem Destillat und wieder Neudestilliren mit der Zahl der Destillationen bis zu einem Minimum ab, welches bei 25° der Leitfähigkeit von $0{,}072 . 10^{-10}$ reciproken Ohm im Mittel aus sechs Serien entspricht (Kohlrausch fand analog für Wasser $0{,}058 . 10^{-10}$). Aus der früher (1896) vom Verfasser bestimmten Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen des Alkohols berechnet sich daraus seine Dissociation bei 25° zu $0{,}60 . 10^{-6}$ oder 1 g-Molekel Ionen in 53 333 333 Litern. Die Leitfähigkeit nimmt beim Stehen im Gefäfs, wohl durch Glasauflösung, zu. Während Zusätze von Benzol die Leitfähigkeit verringern, wächst diese durch Wasser nach folgender Tabelle, in welcher c die Anzahl Gramm Wasser auf 100 g Alkohol, λ die Leitfähigkeit, die vom Wasser herrührt, v die Verdünnung (Anzahl Liter Alkohol auf 1 g-Molekel Wasser),

[1] Gazz. chim. ital. 27, I, 422.

μ_x die molekulare Leitfähigkeit und m den Dissociationsgrad des Wassers bedeutet.

c	λ	v	μ_v	m	$k = \frac{m}{\sqrt{v}}$
0,081	$0{,}037 \,.\, 10^{-10}$	49,38	0,00183	0,000015	$21 \,.\, 10^{-7}$
0,228	0,053 "	17,74	0,00094	0,000008	$19 \,.\, 10^{-7}$
0,545	0,042 "	7,35	0,00031	0,0000025	$9 \,.\, 10^{-7}$

Der Dissociationsgrad m ist aus dem Grenzwerth der Leitfähigkeit $\mu_\infty = 117{,}5$ (1896 vom Verfasser bestimmt) berechnet. Die Gröfse $k = \frac{m}{\sqrt{v}}$ sollte nach dem Verdünnungsgesetz constant sein, was annähernd für die beiden gröfsten Verdünnungen zutrifft. Wasser verhält sich also wie ein schwacher Elektrolyt und ist hiernach in Methylalkohol stärker dissociirt 1. als Wasser in Wasser, 2. als Methylalkohol in Methylalkohol, 3. als Wasser in Aethylalkohol (Löwenherz 1896). *Ab.*

G. Carrara. Ueber den elektrolytischen Zustand der Lösungen einiger Salze und Säuren in Methylalkohol. Bemerkung zur Abhandlung der Herren Zelinsky und Krapivin[1]). — Verfasser macht auf das Unberechtigte (wohl nur Unbeabsichtigte) der Nichterwähnung seiner den Gegenstand des Titels betreffenden Abhandlungen[2]) in derjenigen der Herren Zelinsky und Krapivin[3]) aufmerksam. *Sch.*

James Walker und Fred J. Hambly. Die elektrische Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid in wässerigem Alkohol[4]). — Bestimmungen der Leitfähigkeit des genannten Chlorides in Wasser und Wasser-Alkoholgemischen (bis zu 99 Proc. Alkohol) bei 25°. Bei $v = 8000$ ergab sich nach einer kleinen Correction μ_∞ zu 107,5 (Wasser), 83,5 (10,1 Proc. Alkohol), 53,9 (30,7 Proc.), 42,9 (49,2 Proc.), 39,4 (72,0 Proc.), 38,8 (90,3 Proc.), 38,5 (99,0 Proc.). — In fast gleichem Grade wie die μ_∞ nehmen die μ-Werthe für gleiches v bis zu etwa 60 Proc. Alkohol ab, von da an vermindern sie sich bis zu 99 Proc. stärker. Daraus folgt, dafs für gleiches aber kleines v der Werth von $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, d. h. der Dissociationsgrad, erst bei den alkoholreichsten Lösungen bedeutend

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 89—90; Zeitschr. physik. Chem. 21, 680. — [2]) JB. f. 1896, S. 125. — [3]) Daselbst, S. 103—104. — [4]) Chem. Soc. J. 71, 61—72.

niedriger als bei den wässerigen liegt, sich aber mit steigendem v dem $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ der letzteren nähert. Für Wasser und 10,1 Proc. gemischtem Alkohol ist $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ nahe gleich [was mit Angaben von Arrhenius[1]) harmonirt]. Weitere Folgerungen (durch Curventafeln veranschaulicht) bezüglich $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, Wanderungsgeschwindigkeit u. s. f. lassen sich in der Kürze nicht gut wiedergeben. Die Rudolphi'sche Formel[2]) lieferte für Wasser und schwach alkoholhaltige Gemische schön constante Werthe, von 72 Proc. ab hörte die Constanz auf. Eine von Lenz angegebene Regelmäfsigkeit, wonach bei wässerig alkoholischen Jodkaliumlösungen (verdünnten) der Einflufs gleicher Alkoholprocente auf die Leitfähigkeit unabhängig von der Verdünnung ist, fand sich bis zu etwa 50 Proc. Alkohol bestätigt. *Sch.*

C. Cattaneo. Ueber den Temperaturcoëfficienten von Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Aether[3]). — Verfasser sucht bei Lösungen von Eisenchlorid in Aether, deren elektrische Leitfähigkeit gleich den Metallen einen negativen Temperaturcoëfficienten besitzt, diejenigen Mengen hinzuzufügenden Alkohols auf, die die Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gerade von der Temperatur unabhängig machen. Dieser Alkoholzusatz ergiebt sich für verschiedene Concentration des Eisenchlorids merklich verschieden; für sehr wenig concentrirte Lösungen (ca. 0,1 Gew.-Proc. des gemischten Lösungsmittels) beträgt er etwa 75 Gew.-Thle. auf 100 Thle. Aether. Aehnliche Lösungen ohne Temperaturcoëfficient lassen sich mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid herstellen. Stets ist die Trockenheit oder Feuchtigkeit der Componenten von Einflufs auf den Temperaturcoëfficienten. Für den praktischen Gebrauch solcher Flüssigkeitswiderstände empfiehlt es sich, die Salzconcentration klein zu wählen, um sie bei der Verdunstung von Lösungsmitteln wenig zu beeinflussen. *Ab.*

U. Zanninowich Tessarin. Elektrolytische Dissociation in Ameisensäurelösung[4]). — Säuren, selbst solche, die in wässeriger Lösung fast vollständig dissociirt sind, sind in Ameisensäurelösung fast gar nicht gespalten, viele scheinen sogar zu gröfseren Molekularcomplexen zusammenzutreten. Hingegen sind Salze in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 9, 499. — [2]) Daselbst 17, 385. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 6, II, 89. — [4]) Gazz. chim. ital. 26, I, 311—323.

Ameisensäurelösung sehr weitgehend dissociirt, was mit der hohen Dielektricitätsconstante zusammenhängen soll. Y.

G. Carrara. Ueber die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. II. Aceton[1]. — In Fortführung der Untersuchung über das molekulare Leitvermögen μ methylalkoholischer Lösungen[2] ist auch dasjenige in Aceton von Chlorlithium, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Tetramethyl- und Tetraäthylammonium-, Trimethyl- und Triäthylsulfinjodid, Salz- und Trichloressigsäure geprüft worden. Dazu hält sich Verfasser nach der Untersuchung Laszcynski's[3] für berechtigt. Nicht bei allen Stoffen näherte sich μ mit wachsendem v einem Grenzwerthe:

	v	μ	$\mu\infty$ Methylalk.	$\mu\infty$ Wasser	m
$LiCl$	32—1024	6,08— 33,42	77,3	110	—
KJ	128—∞	115,49—153,6	97,63	142,6	0,758—0,975 (v_{1024})
NaJ	256—∞	126,30—139,85	89,77	121,4	0,818—0,954 (v_{512})
NH_4J . . .	128—∞	67,32—152,5	105,25	142,6	0,494—0,888 (v_{1024})
$N(CH_3)_4J$.	1346—2692	115,66—119,76	115,3	115,6	—
$N(C_2H_5)_4J$.	128—2048	76,62—111,04	91,13	199,2	—
$(CH_3)_3SJ$.	256—2048	88,45—117,49	116,68	119,3	0,276—0,766 (v_{512})
$(C_2H_5)_3SJ$.	16—∞	44,19—167	112,53	107,6	—
HCl	7,944—63,552	1,29— 2,21	133,08	395,3	—
CCl_3COOH	3,316—46,482	0,0578— 0,4190	121,48	358	—

m = Dissociationsgrad. Das geringe μ von 1. Salz-, 2. Trichloressigsäure und 3. das kaum vorhandene von Chlorlithium haben nach Verfasser ihren Grund vielleicht darin, dass 1. und 2. mit Aceton unter Bildung von Condensationsproducten reagiren, 3. demselben leicht Wasser entzieht und eine Verbindung $LiCl + C_3H_6O$ bildet. Während in den wässerigen Lösungen möglicher Weise eine grofse ionisirende Kraft des Lösungsmittels mit einer Erleichterung der Wanderung von Ionen (etwa durch eine kleinere Anziehung zwischen diesen und dem Lösungsmittel) Hand in Hand geht, könnte bei Aceton die ionisirende Wirkung und die Erschwerung der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Verdünnung steigen. Doch ist in einigen Fällen diejenige der ge-

[1] Gazz. chim. ital. 27, I, 207—222. — [2] Daselbst 26, 119. — [3] Zeitschrift Elektrochem. 2, 55.

bildeten Ionen wahrscheinlich grofs, die dissociirende Wirkung aber klein, so dafs derselbe Dissociationsgrad in Aceton erst bei weit höherer Verdünnung als in Wasser oder Methylalkohol eintreten würde; z. B.

m	Substanz	*v* für:						
		Wasser	CH_3OH	C_2H_5OH	N.-Propylalk.	I.-Propylalk.	Allylalk.	Aceton
0,760	$(CH_3)_3SJ$	8	396	504	1015	—	89	498
0,549	„	—	45	114	270	349	27	128
0,920	KJ	42	436	—	—	—	—	512

Wenn es richtig ist, den Verdünnungsgrad gleicher Dissociation als Mafs der ionisirenden Kraft des Lösungsmittels anzusehen, so mufs es auch möglich sein, den relativen Werth der Anziehung zwischen Lösungsmittel und Ionen zu bestimmen. *Sch.*

St. v. Laszczynski und St. v. Gorski. *Leitfähigkeit* von Lösungen einiger Salze *in Pyridin*[1]). — Es werden die molekularen Leitfähigkeiten von KJ, NaJ, NH_4J, LiCl, KCNS, NaCNS und NH_4CNS von den Maximalconcentrationen von 1 Mol. in resp. 178, 256, 79, 32, 90, 32 und 16 Litern Pyridin bei 18° gemessen. Diese Lösungen entsprechen 0,093 g KJ, 0,058 g NaJ, 0,183 g NH_4J, 0,15 g LiCl, 0,108 g KCNS, 0,25 g NaCNS, 0,466 g NH_4CNS in je 100 g Pyridin. Fast alle Salze ergaben bei wachsender Verdünnung ein Minimum der Zunahme der Molekularleitfähigkeit, welches bei folgenden Verdünnungen *V* gefunden wird:

	V	*D*
KJ	714	0,72
NaJ	512	0,78
NH_4J	1264	0,80
NH_4CNS	520	0,67

Die Dissociationsgrade *D* dieser Verdünnungen sind mit Hülfe der (sehr unsicher, der Ref.) zu extrapolirenden Grenzwerthe der Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung berechnet. LiCl leitet sehr schlecht und bildet mit Pyridin eine krystallisirte Verbindung LiCl + $2C_5H_5N$ (analog einer vom Verfasser 1894 gefundenen LiCl + Aceton). Weitere Versuche galten der Elektrolysirbarkeit der Pyridinlösungen. Es liefs sich nur Li metallisch in schwarzen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 290.

Krusten abscheiden mit 100 Volt und 0,1 Ampère, $MgCl_2$, $CeCl_3$, $CaCl_2$, $CoCl_2$, AgJ in Pyridinlösung leiteten nicht merkbar. $CoCl_2$ löst sich mit blauer Farbe, AgJ wenig in der Kälte, bis 8 Proc. in der Hitze. Von den fünf letzten Salzen scheiden die Pyridinlösungen mit metallischem Natrium kein Metall ab, das in Pyridin unveränderliche Na verwandelt sich in diesen Lösungen in einen weifsen, schleimigen, unlöslichen Absatz. Nur AgJ schied ein schwarzes Metallpulver gegen Natrium aus. *Ab.*

Elektromotorische Kräfte.

P. Christiansen [1]) setzte seine *experimentellen Untersuchungen über den Ursprung der Berührungselektricität* fort und untersuchte jetzt die *chemischen Wirkungen in einer neugebildeten Amalgamoberfläche.* Reines Quecksilber strömt aus einer engen Oeffnung zuerst in einem zusammenhängenden Strahl aus, der sich aber bald in Tropfen auflöst. Der Punkt, wo diese Auflösung eintritt, also die Länge des zusammenhängenden Strahles, ist von der Ausströmungsgeschwindigkeit und von der Weite der Ausströmungsöffnung abhängig. Flüssige Amalgame verhalten sich wesentlich anders als reines Quecksilber, indem sie unter gewissen Umständen viel längere zusammenhängende Strahlen bilden als reines Quecksilber, nämlich wenn sie in der Luft oder in einer Sauerstoff- oder Schwefeldioxydatmosphäre ausströmen. In Sauerstoff und trockener Luft geben die Amalgame des Kaliums, Natriums, Magnesiums, Aluminiums, Zinks, Cadmiums, Bleies, Zinns und Thalliums in der angegebenen Reihenfolge einen längeren Strahl; in Anwesenheit einer flüchtigen Säure wird der Strahl dagegen kürzer. Schwefeldioxyd wirkt auf die Amalgame des Zinks und des Cadmiums, möglicher Weise auch auf die der anderen Metalle, ebenso wie Sauerstoff. Da in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre eine Verlängerung des Strahles nicht eintritt, scheint die Verlängerung durch eine chemische und zwar eine oxydirende Einwirkung des umgebenden Gases auf das Amalgam bewirkt zu werden. Umgebender Wasserdampf verkürzt den Strahl, was wohl dadurch verursacht ist, dafs er Hydroxyd bildet, während in trockener Luft oder Sauerstoff das Oxyd entsteht. Da nun diese oxydirende Wirkung des Sauerstoffs auf das Amalgam

---

[1]) Ann. Phys. 62, 545—562.

zu gering ist, um sich auf chemischem Wege feststellen zu lassen, construirte er einen besonderen Apparat, das Oxymeter, in welchem sich der Vorgang der Absorption des umgebenden Gases (Sauerstoffs) durch das Amalgam aus der dadurch verursachten Volumverminderung verfolgen läſst. Mit Hülfe dieses Apparates ergab sich, daſs reines Quecksilber in Sauerstoff und Luft äuſserst wenig oxydirt wird, daſs seine Legirungen mit leicht oxydablen Metallen dagegen sehr energisch Sauerstoff absorbiren können. Speciell wurde das Verhalten von Zinkamalgam in trockener und feuchter Luft untersucht. Die Ausströmung dieses Amalgams erfolgt nicht regelmäſsig. Ebenso ist der Verlauf der Absorption — besonders bei hohem Zinkgehalt — unregelmäſsig. Das Amalgam überzieht sich mit einer dünnen, aber festen Oxydschicht, innerhalb welcher das Amalgam wie in einer Röhre herabströmt und welche es vor weiterer Oxydation schützt, so daſs die Absorption aufhören muſs. Gegenwart von Feuchtigkeit macht das Resultat unsicher; es wird dann Zinkhydroxyd gebildet. Die Zeit zur Sättigung des Zinkamalgams mit Sauerstoff soll nur $^1/_{57}$ Secunde betragen. Die Stärke des Amalgams beeinfluſst bei langen Strahlen die Absorption nicht, ebenso wird die Absorption durch Erhöhung des Sauerstoffdruckes nur auſserordentlich wenig vergröſsert. Reiner Wasserstoff und Stickstoff wirken auf Zinkamalgam nicht ein. — Natriumamalgam wirkt gegenüber Sauerstoff stärker absorbirend als in Luft; gegen Wasserstoff und anscheinend auch gegen Stickstoff ist es indifferent. Der Druck, unter welchem das Amalgam ausströmt, hat insofern Einfluſs auf die Absorption, daſs dieselbe bei gleichem ausströmendem Volum um so gröſser ist, je kleiner der Durchmesser der Ausströmöffnung ist. Versuche mit den Amalgamen anderer Metalle ergaben, daſs die Absorptionsfähigkeit derselben in folgender Reihenfolge abnimmt: Natrium, Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Zinn und Thallium; und zwar ist die des Thalliumamalgams viermal kleiner als die des Zinkamalgams. *Wy.*

R. Luther [1]) schrieb unter dem Titel: *Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht* eine Entgegnung auf die Einwände, welche Bucherer [2]) gegen seine [3]) frühere Arbeit über diesen Gegenstand gemacht hat. *Wy.*

A. H. Bucherer. Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht. Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Luther [4]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 85—92. — [2]) JB. f. 1896, S. 99. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 529—571. — [4]) Daselbst 22, 590.

— Verfasser führt die Polemik gegen Luther speciell und die Dissociationstheorie fort und schliefst mit folgendem Passus: „Daran ist kein Zweifel: den Anhängern der Nernst'schen Hypothese sowie allgemein der Arrhenius'schen Dissociationstheorie wird das Wesen eines elektrochemischen Vorganges stets verborgen bleiben. Ein Festhalten an diesen irrigen Anschauungen ist gleichbedeutend mit einem Verzicht auf die vollständige quantitative Beschreibung elektrolytischer Erscheinungen." Nach Verfasser sind die angegriffenen Theorien durch die seinige zu ersetzen, die mit den meist unmefsbar kleinen Dampfdrucken (z. B. von Metallen) operirt, anstatt der Messung zugängliche Gröfsen zu benutzen. Die Polemik stützt sich wesentlich auf das nach der Dissociationstheorie noch unerklärte Verhalten der starken Elektrolyte. (Diese anschauliche Theorie deshalb durch die Bucherer'sche zu ersetzen, welche für das Phänomen der elektrolytischen Stromleitung keinerlei Grund ersichtlich macht und einer ganzen Reihe anderweitiger Anschauungen, die sich bei der Forschung als werthvoll erwiesen haben, entbehrt, erscheint unbillig. Der Ref.) *Ab.*

H. M. Goodwin. Bemerkung zur *osmotischen Theorie der galvanischen Zellen* [1]. — Verfasser weist die Angriffe Bancroft's gegen die Nernst'sche Theorie zurück, indem er aufrecht erhält, dafs die Spannung zwischen Metall und Elektrolyt eine Function der Concentration des letzteren, insbesondere des Kations ist. Die verschiedene elektromotorische Kraft von Quecksilberelementen mit Elektrolyten von verschiedenem Anion (Paschen) erklärt sich im Einklang mit der Theorie aus der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Quecksilbersalze. Die Versuche Bancroft's über Ketten vom Typus Zn | $ZnCl_2$ | $ZnBr_2$ | Zn werden experimentell widerlegt, indem ihre Spannungen als verschwindend gering sich ergeben. Zum Schlufs werden Messungen an reversiblen Cadmiumelementen mitgetheilt, die folgende Spannungsdifferenzen zwischen den Lösungen ergaben:

$CdCl_2$ | $CdBr_2$	+ 0,005 Volt
$CdCl_2$ | CdJ_2	+ 0,015 Volt
$CdCl_2$ | $Cd(NO_3)_2$	— 0,024 Volt

Dieselben stehen mit den Dissociationsverhältnissen und demzufolge der Concentrationsverschiedenheit der Cadmium-*Ionen* in dem theoretisch zu erwartenden Zusammenhang. *Ab.*

[1]) Phys. Rev. [4] 21, 241; Zeitschr. Elektrochem. 3, 334.

W. Nernst. Demonstration einiger capillarelektrischer Versuche[1]). — Lippmann hat gezeigt, dafs die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen Elektrolyte je nach der Potentialdifferenz zwischen ihm und der Lösung verschieden ist. Diese Potentialdifferenz aber ist nach der Nernst'schen Formel:

$$\varepsilon = R T ln \frac{C}{c}$$

von der Concentration c der Mercuroionen abhängig. Da wir nun die Mercuroionenconcentration mit Hülfe chemischer Mittel in sehr weiten Grenzen ändern können, so mufs dadurch auch die Capillarspannung des Quecksilbers geändert werden. Mit Hülfe eines kleinen einfachen Apparates wird nun gezeigt, dafs bei Berührung des Quecksilbers mit einer mit Mercuronitrat versetzten Salpeterlösung sich eine bestimmte Capillarspannung einstellt, die sich einer Chlorkaliumlösung gegenüber sehr vergröfsert, um schliefslich mit einer Cyankaliumlösung wieder abzunehmen, da hier das Maximum der Oberflächenspannung bereits überschritten ist. Es läfst sich so leicht mit chemischen Mitteln die Lippmann'sche Curve realisiren. *Bs.*

H. Luggin. Ueber die *capillarelektrischen Erscheinungen*[2]). — Verfasser beschreibt in einer Karlsruher Habilitationsvorlesung eine Reihe von Demonstrationsversuchen, welche mit Hülfe einfacher Apparate die bekannten Erscheinungen der variablen Oberflächenspannungen von polarisirtem und unpolarisirtem Quecksilber zu zeigen erlauben. *Ab.*

Th. W. Richards. Ueber den Temperaturcoëfficienten des Potentials der *Calomelelektrode* mit verschiedenen gelösten Elektrolyten[3]). — Aus früheren Versuchen von Gockel (Ann. Phys. 24, 618, 638) hatte sich ergeben, dafs der Temperaturcoëfficient von Ketten des Typus Hg | Hg Cl | MCl_n | Hg Cl | Hg bei äquivalenter Concentration verschiedener Chloride mit dem variablen Kation *M* nicht unabhängig von der Natur des letzteren sei, was Verfasser einer näheren Untersuchung mit sorgfältigst gereinigten Materialien unterzog. Auch er erhielt mit *Salzsäure* und *Chlorammonium* (an Stelle des MCl_n) Werthe des Temperaturcoëfficienten, die von dem mit anderen Chloriden erheblich abweichen. Diese Werthe für 0 bis 30° sind bei den Normallösungen der Chloride entsprechend dem verschiedenen Disso-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 28—31. — [2]) Daselbst 4, 283. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 39.

ciationsgrade nicht sehr constant, bei den $^1/_{10}$-Normallösungen schwanken (abgesehen von den erwähnten Ausnahmen) die Werthe nur zwischen 0,00073 und 0,00083 und werden bei $^1/_{100}$-Lösungen noch conformer. Ein störender Umstand wird in der Eigenschaft des Calomels entdeckt, sich namentlich in concentrirten Chloridlösungen, unabhängig von Licht und gelöster Luft, zu einem wahrnehmbaren Betrage in Hg und $HgCl_2$ umzusetzen. Schliefslich berechnet Verfasser die Temperaturcoëfficienten auf Grund einer in einfacher Weise aus der Nernst'schen Logarithmusformel für die elektromotorische Kraft durch Differentiation hergeleiteten, in welcher die Halogentension der Elektrode und des Elektrolyten die wesentlichen Gröfsen sind. Diejenige der Elektrode wird aus zwei Beobachtungen mit Hülfe der Formel ermittelt, und mit dieser für alle Versuche als constant geltenden Gröfse und dem osmotischen Druck der Chlorionen in den verschiedenen Elektrolyten nach der Formel der übrigen Temperaturcoëfficienten berechnet, wobei sich eine gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ergiebt. Auch das Anwachsen des Coëfficienten mit der Verdünnung des Elektrolyten liegt in der Formel begründet.

Ab.

A. Gockel. Bemerkungen zu einem Aufsatz des Herrn Th. W. Richards: Ueber den Temperaturcoëfficienten des Potentials der Calomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten [1]. — Verfasser bemerkt, dafs die Einwände von Richards gegen seine früheren Messungen (1895) zwar berechtigt seien, jedoch bereits von ihm selbst (1893) mit wesentlich denselben Resultaten, wie Richards, gefunden und die Messungen richtiggestellt seien.

Ab.

G. Platner. Die Verwendung der Cyanverbindungen für galvanische Elemente und elektrische Sammler [2]. — Verfasser schlägt als Erregerflüssigkeit in galvanischen Elementen mit Zinkanoden Ferricyankaliumlösung vor. Sie soll sowohl Zink auflösen, wie als Depolarisator dienen. Um die Zusammensetzung der Lösung constant zu halten, verwendet man zweckmäfsig Turnbull's Blau und setzt zwecks vollständigerer Depolarisation ein beliebiges Chlorat hinzu. *Lt.*

W. Skeys [3]) veröffentlichte *Laboratoriumsnotizen* aus Neu-Seeland. Wird Gold in Cyankaliumlösung mit Platin in einer sauren Lösung (z. B. Salzsäure) combinirt, so findet am Platin

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 703. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 265—266. — [3]) Chem. News 76, 109—110.

Wasserstoffentwickelung statt unter Zersetzung der Blausäure des Cyankaliums. Ebenso wird bei der Gegenüberstellung von Gold oder Platin in einer Lösung von Gerbsäure und Kaliumcarbonat mit Platin bezw. Gold in Essig- oder Schwefelsäure Wasserstoff frei und zwar so lange, bis alle Gerbsäure oxydirt ist. Eine Batterie von fünf derartigen Zellen liefert schon einen starken Strom. Zur Conservirung der Gerbsäurelösung wird dieselbe mit einer Kerosinschicht bedeckt. — Platin, welches drei Tage in Kaliumcarbonatlösung gestanden hat, wird gegenüber Platin in sauren Flüssigkeiten positiv erregt. Vorheriges Ausglühen des Platins ist ohne Einfluſs auf diese Erscheinung. In ähnlicher Weise nimmt Platin in Kaliumcarbonatlösung gegenüber Platin in Ferrosulfatlösung positive Ladung an. Die Verbindung der beiden Erregerflüssigkeiten unter einander wird bei diesen Versuchen am besten durch Glasröhren bewerkstelligt, die mit einer erstarrten, concentrirten, etwas Kochsalz enthaltenden Gelatinelösung gefüllt sind. *Wy.*

H. Pauling. Ueber zwei neue galvanische Elemente [1]. — 1. Die beiden Elektroden sind Retortenkohle, die beiden Elektrolyte concentrirte Natriumthiosulfatlösung und starkes Chlorwasser, die durch eine mit concentrirter Kochsalzlösung getränkte Thonzelle getrennt werden. Der Strom flieſst in der Zelle vom Thiosulfat zum Chlorwasser, anfänglich mit 0,64, später mit 0,47 Volt. Während der Stromlieferung findet im Thiosulfat Schwefelausscheidung statt, während dieser Oxydation eine Reduction an der Kathode von Chlor zu Chlorwasserstoff entsprechen muſs. 2. Als Lösungselektrode (Anode) dient Eisen, als Kathode Kohle in concentrirter Eisenchloridlösung, die Elektrolyt und gleichzeitig Depolarisator ist. Die Spannung der Kette ist 0,9 Volt; ihr Materialverbrauch besteht nur in Eisen und Chlor, deren Kosten für 800 Wattstunden ca. 25 Pfg. betragen. Die Kette eignet sich in mit Hebern verbundenen Zellen zu continuirlichem Betrieb, wenn frische Eisenchloridlösung beständig zutropft und dafür die chlorürhaltige Lauge abläuft, wofür eine einfache Vorrichtung angegeben ist. Die Chlorürlauge wird durch Einleiten von Chlor regenerirt. *Ab.*

F. W. Küster. Ueber das Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Element [2]. — Verfasser zeigt, daſs die von Pauling angenommene Wirkungsweise seines zweiten Elementes unrichtig ist. Vielmehr wirkt es in der Weise, daſs die Eisenelektrode Ferroionen in die Lösung

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 3, 332. — [2] Daselbst, S. 383.

entsendet und die dafür nöthig werdenden positiven Ladungen den Ferriionen an der Anode entnommen werden. Dafs in der That an der Kathode keine Spur von Ferrisalz entsteht, wird dadurch gezeigt, dafs eine Eisenelektrode nur in NaCl-Lösung getaucht wird, während die damit verbundene Kohlenelektrode in $FeCl_3$ sich befindet. Bei Stromentnahme löst sich nur die für Ferroionen zu berechnende Menge, und die NaCl-Lösung weist danach keinerlei Ferrireaction auf. Für die Oekonomie des Pauling'schen Elementes ist es verhängnifsvoll, dafs alles Eisen Kohle enthält und deshalb durch Localströme im Eisenchlorid circa sechsfach so viel Eisen in Lösung geht, als der Stromentnahme entspricht, und natürlich auch ohne äufsere Stromlieferung gelöst wird. *Ab.*

H. Jahn[1]) stellte eine neue *Modification des Warren de la Rue'schen Elementes* auf. Er fand es zweckmäfsig, in diesem Elemente (Ag, AgCl || $ZnCl_2$Aq, Zn) das Zinkchlorid durch das beständige, leicht rein darstellbare Chlorkalium-Zinkchloriddoppelsalz zu ersetzen. Aus den im Eiscalorimeter vorgenommenen Messungen der chemischen Wärme und der Stromwärme der neuen Elementform ergab sich für ihre elektromotorische Kaft bei t^0 der Ausdruck: E. M. K. = (0,0136 — 0,000194 . t) Volt. *Wy.*

W. Jaeger[2]) hat die *Umwandlung des Zinksulfats beim Clarkelement* zum Gegenstand einer Studie gemacht. Das normale wasserhaltige Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$ wandelt sich bekanntlich bei 39° unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in das Salz $ZnSO_4 + 6H_2O$ um, wobei sich sein Volum vergröfsert. Die oberhalb und unterhalb dieser Temperatur von einander abweichenden Löslichkeitscurven beider Hydrate konnten bisher nur auf wenige Grade hinaus verfolgt werden. Mit Hülfe der mit der Aenderung der Löslichkeitscurve im Zusammenhange stehenden Aenderung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes liefs sich die umgewandelte Modification des Zinksulfats bis 0° herab verfolgen. Die Löslichkeit des umgewandelten Hydrats ist unterhalb 39° gröfser als die des normalen, dementsprechend ist der Temperaturcoëfficient kleiner. Also ist auch die elektromotorische Kraft eines Clarkelements, dessen Zinksulfat umgewandelt ist, kleiner als die eines solchen mit normalem Sulfat. Die zu den Messungen benutzten Elemente befanden sich in einem von einem Wasserbade auf constanter Temperatur erhaltenen Petroleumbade. Aus den nach der Häufsner'schen Compen-

[1]) Ann. Phys. 63, 52—55. — [2]) Daselbst, S. 354—365.

sationsmethode ausgeführten Messungen ergab sich für das Element mit umgewandeltem Sulfat die Gleichung:

$$E_t = 1{,}400_5 + 0{,}00102\,(t - 39) - 0{,}000004\,(t - 39)^2,$$

während für das normale Element die Gleichung:

$$E_t = 1{,}400_5 + 0{,}00152\,(t - 39) - 0{,}000007\,(t - 39)^2$$

gilt. Die durch Erhitzen auf 80° oder mehrmaliges Erhitzen auf 50 bis 60° umgewandelten Elemente behalten ihren anormalen Zustand, also ihre zu kleine elektromotorische Kraft meist für längere Zeit bei. Durch Einwerfen eines Krystalls des normalen Salzes $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ lassen sie sich jedoch leicht wieder in den normalen Zustand zurückführen. Uebrigens kann man dem Clarkelement auch äuſserlich ansehen, ob es sich im normalen oder umgewandelten Zustande befindet. Aehnliche Verhältnisse wie beim Clarkelement liegen auch beim Cadmiumelement vor. *Wy.*

H. L. Callendar und H. T. Barnes. Ueber die *Veränderlichkeit* der elektromotorischen Kraft verschiedener Formen *des Clarknormalelementes* mit der Temperatur und der Concentration der Lösung [1]). — Verfasser constatiren mit Hülfe sehr genauer Messungen und besonders guten Vorrichtungen zur Regulirung der Temperaturbäder, daſs die in England übliche Handelsform „B. O. T.“ des Clarkelementes bei Temperaturänderungen sehr langsam ihren Gleichgewichtszustand erreicht, was wesentlich (wie auch schon früher bekannt) von der Langsamkeit herrührt, mit der die Zinksulfatlösung in Berührung mit dem festen Sulfat ihren Sättigungszustand an der Zinkelektrode erreicht. Dies wird nach den Verfassern ungemein beschleunigt, wenn man statt der Zinksulfatlösung mit einer verhältniſsmäſsig geringen Menge von Sulfatkrystallen einfach einen feuchten Brei von Sulfatkrystallen anwendet, in den die Zn-Elektrode eintaucht. Hier wird offenbar jede durch Temperaturänderung verursachte Ueber- oder Untersättigung, namentlich auch in der Nähe der Elektrode, sehr schnell aufgehoben und, wie Verff. finden, der Gleichgewichtszustand, selbst bei starken Temperaturänderungen, in Minuten statt Tagen erreicht. Auch Kurzschlüsse, welche andere Formen auf längere Zeit unbrauchbar machen, schaden dem „Krystallelement“ wenig, da dieselben sich fast momentan „erholen“. Der relative Temperaturcoëfficient fand sich (bezogen auf die Spannung E_{15} bei $t = 15^0$) z:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{E_t}{E_{15}}\right) = -0{,}000837 - 0{,}0000087\,(t - 15),$$

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **62**, 117, 380.

oder

$$E_t = E_{15} - 0{,}001\,200\,(t - 15^0) - 0{,}000\,006\,2\,(t - 15^0)^2 \text{ Volt}$$

für Temperaturen zwischen 0 bis 28° mit einem Fehler von weniger als $^1/_{20}$ Milli-Volt. Die „Krystallelemente“ besitzen nach den sorgfältigen Untersuchungen eine Constanz und Reproducirbarkeit auf $^1/_{20}$ Milli-Volt. Weitere Untersuchungen werden an Clarkelementen mit verschiedenen constanten Concentrationen der (nicht gesättigten) Sulfatlösung ausgeführt und hierfür folgende Dichten von Zinksulfatlösungen bestimmt:

$ZnSO_4$ in Gew.-Proc. der Lösung p	Dichte der Lösung bei 20° d	$ZnSO_4$ Gramm pro Cubikcentim. w	0,9982 $+ w - d$ (beob.)	0,9982 $+ w - d$ (berechn.)
6,35	1,0653	0,0677	0,0006	0,0000
8,46	1,0896	0,0923	0,0009	0,0000
13,49	1,1522	0,1557	0,0017	0,0006
17,69	1,2020	0,2131	0,0092	0,0070
23,75	1,2872	0,3062	0,0172	0,0174
27,27	1,3418	0,3667	0,0231	0,0242
33,21	1,4400	0,479	0,0372	0,0367

Die Tabelle enthält ausserdem noch den Ausdruck für die aus der Volumeinheit des Lösungsmittels (= 0,9982 g Wasser bei 20°) durch die Gewichtsmenge w von Zinksulfat beim Lösen verdrängte Menge Wasser, die, wie Verfasser finden, bis aufwärts zu 0,150 g Zinksulfat pro Gramm Wasser gleich Null ist, d. h. 0 bis 0,150 g Zinksulfat verändern beim Lösen in 1 g Wasser dessen Volumen nicht. Bei weiterem Zinksulfatzusatz wird für jede Molekel $ZnSO_4$ je eine Molekel H_2O verdrängt, so dafs sich die Dichte d hiernach für 20° berechnet zu

$$d = 0{,}9982 + w - \frac{18}{161}(w - 0{,}150).$$

Mit der so berechneten Dichte ist die letzte Columne erhalten. Auch die Untersuchungen von Launoy (1895) stimmen mit dieser Formel überein. Die Beobachtungen an Clarkelementen mit Lösungen verschiedener Concentration ergaben, dafs die Abnahme dE der elektromotorischen Kraft sich linear mit dem Volumgehalt der Lösung an Sulfat ändert, entsprechend der Formel

$$dE = 42{,}0 - 88{,}0\, w \text{ Milli-Volt.}$$

Ferner wurden genaue Löslichkeitsbestimmungen des $ZnSO_4$ bei variabler Temperatur durchgeführt, die, abweichend von früheren weniger sorgfältigen Bestimmungen, folgende Formel für den Procentgehalt in der Lösung als Sättigungsconcentration ergaben:

$$p = 29,5 + 0,27\,t \text{ (zwischen 0 und } 50^0\text{)}.$$

Die Beobachtungen ergeben:

Temperatur: t	0°	10°	20°	30°	40°	50°	15°
Procent der Lösung: p . .	29,50	32,24	35,13	38,22	41,33	43,45	33,66
$ZnSO_4$ in $100\,H_2O$	41.85	47,58	54,16	61,86	70,44	76,84	—

Die *Abweichungen* der Beobachtungen von der linearen Formel ergeben bei 39° einen Knick, wenn man dieselben als Temperaturcurven zeichnet; einen entsprechenden Knick bei der gleichen Temperatur zeigen die Abweichungen der elektromotorischen Kräfte von ihren nach linearer Formel berechneten Werthen. Verfasser schliefsen hieraus, dafs bei 39° die Hydrate $ZnSO_4$, $7\,H_2O$ und $ZnSO_4$, $6\,H_2O$ gleiche Löslichkeit besitzen, was zugleich ihre Umwandlungstemperatur sein würde. Das Verhalten der Elemente, die einestheils schnell über 39° erhitzt, andererseits unter 39° abgekühlt wurden, wies ebenfalls darauf hin, durch Auftreten von Uebersättigungserscheinungen, die innerhalb gewisser Temperaturgrenzen merklich andere als die normalen Werthe der elektromotorischen Kräfte zeigten, und plötzlich in letztere (bei Aufhebung der Uebersättigung) übergingen. *Ab.*

F. Förster. Ein Beitrag zur Theorie des *Bleisammlers*[1]. — Verfasser erwägt die Hypothese von Le Blanc, welcher die Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode aus dem Zerfall von vierwerthigem Bleisalz erklärt, während Liebenow dasselbe durch Entladung von zweiwerthigen negativen PbO_2-Ionen entstanden denkt. Verfasser neigt mehr der Le Blanc'schen Auffassung zu, da alkalische Cu- und Zn-Lösungen, die analoge CuO_2- und ZnO_2-Anionen enthalten müssen, bei der Elektrolyse keine Superoxyde bilden. Die Bildung vierwerthiger Bleikationen wird durch Elektrolyse bei 0° von starker Salzsäure, die mit Bleichlorid gesättigt und mit Salmiak versetzt war, nachgewiesen. Hier fällt Bleisalmiak $(NH_4)_2PbCl_6$ als gelbes Pulver aus. In neutralen Bleichloridlösungen wird entstehendes Tetrachlorid unter Superoxydabscheidung hydrolysirt. Die Eigenthümlichkeit von Salzen verschieden-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 525.

werthig fungirender Metalle, bei der Elektrolyse ihre Kationen unter Umständen nicht völlig zu entladen, sondern entweder durch nur theilweise Entladung niedrigere Oxydationsstufen zu bilden, oder durch Aufnahme weiterer Ladung an der Anode höherwerthige Verbindungen zu bilden, was sehr allgemein ist, wird mit dem Verhalten der Bleilösung in Parallele gestellt (wie bei Cu[++ und +], Fe[+++ und ++], MnO_4[—— und —], Tl[+ und +++] u. a.). Eine Entscheidung für die eine oder andere Auffassung ergeben die Betrachtungen nicht, vielmehr mufs es noch als sehr unentschieden gelten, ob überhaupt solche nach Le Blanc oder Liebenow sicherlich möglichen Vorgänge überhaupt eine wesentliche Rolle im Bleiaccumulator spielen. *Ab.*

G. v. Knorre. Ueber den Einflufs von *Manganverbindungen auf Bleiaccumulatoren* [1]). — Entgegen mannigfachen Vorschriften und Patenten, die positiven Platten des Accumulators mit Mangansuperoxydzusatz herzustellen oder der Flüssigkeit ein Mangansalz zuzusetzen, welches beim Laden als Superoxyd auf der positiven Platte abgeschieden wird, constatirt Verfasser, dafs einerseits das Mangansuperoxyd auf Kosten einer Reduction des Bleisuperoxyds in Uebermangansäure verwandelt wird, andererseits die negative Bleiplatte durch diese gebildete Uebermangansäure oxydirt wird, so dafs Manganverbindungen im Accumulator als Sauerstoffüberträger von der geladenen positiven zu der geladenen negativen Platte wirken und so eine Entladung ohne Stromentnahme herbeiführen, was natürlich unbedingt zu vermeiden ist. *Ab.*

D. Tommasi. Sur un nouvel accumulateur électrique [2]). — Um bei möglichst geringem Gewicht hohe Capacität des Bleiaccumulators zu erzielen, werden die einzelnen Elektroden dicht von durchbrochenen Kästchen aus Celluloid umgeben, welche ganz mit der activen Masse gefüllt sind. Ein Hartbleigerüst in der Masse dient als Zuleitung. Die aus solchen Elektroden gebildeten Elektroden ergeben eine Capacität von 22 bis 25 Amp.-Stunden pro Kilogramm-Elektrode, einen Nutzeffect von 95 Proc. für Strom und 80 Proc. für Energie. Ueber den inneren Widerstand der Elemente ist leider nichts gesagt. *Bs.*

W. Borchers. Ueber ein Kohlengaselement [3]). — Verfasser trägt der Münchener Versammlung der elektrochemischen Gesellschaft weitere Versuche vor, auf elektrischem Wege in einem Element Leuchtgas durch den Sauerstoff der Luft zu oxydiren.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 362. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 211—213. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 42.

Nachdem die Auflösung des Sauerstoffs in Kupferchlorürlösung keine befriedigenden Resultate ergeben hatte, verwendet Verfasser als Sauerstoffüberträger aus der Luft an die Elektrode den Weldon-Schlamm (Mangansuperoxyd in Kalk), der in einem als Kathode dienenden Eisen- oder Bleikasten sich befindet. Durch ein Thondiaphragma getrennt davon ist die Anode aus Retortenkohle in $CuCl$-Lösung, in welche das zu verbrennende Leuchtgas eingeleitet wird. Solche Elemente lieferten bei 100 bis 50 Ohm äufseren Widerstandes 0,01 Amp. mit 0,6 Volt. Durch weitere Versuche wird wahrscheinlich gemacht, dafs diese elektrische Energie wenigstens zum Theil aus der Oxydation des Gases herrührt, da als Reactionsproduct Oxalsäure sowie etwas Kohlensäure nachweisbar war. Die kritische Musterung der mitgetheilten Tabellen jedoch, wie auch die auf den Vortrag folgende Discussion und die eigenen Angaben des Verfassers lassen das vorliegende Problem als noch erheblicher weiterer Forschung bedürftig erkennen. *Ab.*

D. Tommasi. Sur la théorie thermochimique de la pile à électrode de carbon [1]. — Im Gegensatz zu Reed [2] weist der Verfasser nach, dafs bei dem Element Kohle-Kochsalzlösung-Kohle mit Bleisuperoxyd die bleifreie Kohle gelöst wird in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dafs die Bleisuperoxydkohle der positive Pol, die andere der negative ist. Der Verfasser weist auf die Arbeit von Coehn [3] hin. *v. Lb.*

Jacques. Methode der directen Gewinnung von Elektricität aus Kohle [4]. — Ein Kohlencylinder und eine andere nicht angreifbare Elektrode stehen in geschmolzenem Natronhydrat, in das fein vertheilte Luft eingeblasen wird. Das Natronhydrat soll den Sauerstoff an die Kohle übertragen, wodurch die potentielle Energie der letzteren direct in elektrische übergeht. Die Kohlensäure soll zum gröfsten Theile als solche entweichen (?) und nur zum kleinsten sich mit Natriumhydroxyd verbinden. Setzt man dem Bade etwas Magnesia zu, so soll sich die Kohlensäure hauptsächlich auf diese werfen (?), so dafs also sehr wenig Natriumcarbonat entsteht. Das Magnesiumcarbonat werde schnell wieder zersetzt. Stone und Webster [5] schätzen den Kohleverbrauch auf 82 Proc. der theoretischen. Messungen, die gemeinschaftlich mit Jacques ausgeführt wurden, zeigten, dafs eine Batterie von 100 Elementen

[1] Bull. soc. chim. [3] 77, 963—964. — [2] Dieser JB., S. 287. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 3, 424. — [4] Ref.: Electr. 36, 768; Chemikerzeit. Rep. 20, 135; das Verfahren ist in Amerika unter Nr. 555511 patentirt (d. Ref.). — [5] L'éclair. électr. 7, 172 u. 595.

von 30 cm Tiefe und 38 cm Durchmesser $18^3/_4$ Stunden lang 18 Amp. bei 90 Volt gab. Nach C. J. Reed[1]) ist diese Säule nur als Thermoelement aufzufassen. Die elektromotorische Kraft steigt mit wachsender Temperaturdifferenz an den Elektroden. Diese wird durch den Luftstrom begünstigt. Dieselbe Wirkung hat Leuchtgas. Die Kohle kann durch Metalle ersetzt werden. Die Polarität kehrt sich um bei etwas über Rothgluth liegender Temperatur. *Ps.*

C. J. Reed[2]) bespricht die Umwandlung der Energie des Kohlenstoffs in andere nutzbare Formen. Von den fünf bekannten Methoden: der thermischen, thermodynamischen, thermoelektrischen, thermomagnetischen und thermochemischen ist die erste die beste, wenn die Energie in Form von mäfsiger Wärme verlangt wird. Bei hochgradiger Hitze liefert die blofse Verbrennung schon zu grofse Energieverluste. Durch die thermodynamische Methode, welche die Energie erst als Hitze frei macht und dann in kinetische Energie verwandelt, wird gewöhnlich ein Wirkungsgrad von 3 bis 10 Proc. erreicht, weil das zweite thermodynamische Gesetz ihn einschränkt. Aufser diesem wirkt bei der thermoelektrischen Methode, bei der die erzeugte Wärme in Thermoelementen umgewandelt wird, der Peltiereffect energievermindernd. Dazu kommen noch praktische Mifsstände, so dafs die thermoelektrische Methode die thermodynamische Methode auch nicht annähend an Wirkungsgrad erreicht. Namentlich die Unmöglichkeit, thermoelektrische Substanzen zu finden, die vollkommene Leiter der Elektricität und vollkommene Nichtleiter der Wärme sind, veranlafst es, dafs auf thermoelektrischem Wege nur ein kleiner Bruchtheil von 1 Proc. der Wärme in elektrische Energie übergeführt werden kann. Die 1879 von Thomson und Houston angegebene thermomagnetische Methode, die Wärme zur Aenderung der Intensität eines magnetischen Feldes zu benutzen und dadurch entweder mechanische Bewegung oder einen elektrischen Strom zu erzeugen, hat bisher keine praktische Anwendung gefunden. — Ohne das Zwischenstadium der Wärme kann die Energie der Kohle in nutzbare umgewandelt werden allein durch die thermochemische Methode, indem man die Molekularenergie des Kohlenstoffs auf die Moleküle eines zweiten Körpers überträgt, wo sie weniger stabil ist. Es braucht nur so viel Energie in Form von Wärme geopfert zu werden, als nöthig ist, die Umwandlungstemperatur zu erzeugen und aufrecht

---

[1]) Electr. World 28, 98; vgl. auch nachsteh. Referat. — [2]) J. Frankl. Inst. 142, 1—26.

zu erhalten, wenn nicht die Reaction endothermisch ist, in welchem Falle sie einen weiteren Aufwand an Wärme erfordert. Ist die Reaction exothermisch, so hilft die Bildungswärme die Umwandlungstemperatur aufrecht erhalten. Allgemein wird die Methode so ausgeführt, dafs in einer geschlossenen Kammer Kohle mit einem Metalloxyd erhitzt wird. So können auf Zink ungefähr 31 Proc. der Kohlenenergie übertragen werden. Dieses Metall giebt aber in galvanischen Elementen im besten Falle nur 1,3 Proc. weiter. Die Nebenproducte und Oxydationsmittel (SO_4, Cl) müssen verloren gegeben werden. Deshalb kann bei Anwendung von Zink als Energieumwandler die thermo-chemisch-galvanische Methode in grofsem Mafsstabe nie mit der thermodynamischen in Wettbewerb treten. Es wird sogar so lange keine wesentliche Verbesserung zu erwarten sein, als die Umwandlungssubstanz zugleich Elektrode ist. Dafs die Energie einzig und allein aus der Zerstörung von Batterietheilen selbst herrührt, ist ein viel schwerer wiegender Uebelstand als die massenhafte Umformung. — Das ideale Element sollte aus zwei unzerstörbaren oder wenigstens einigermafsen dauerhaften festen Leitern in Berührung mit einem flüssigen Elektrolyten bestehen. Den letzteren sollten zwei durch eine poröse Wand geschiedene Lösungen bilden. Jede der beiden Lösungen sollte ein chemisches Reagens enthalten, das sich bei Berührung der Flüssigkeiten mit dem anderen in exothermischer Reaction verbindet. Die arbeitende oder umformende Substanz müfste bei möglichst niedriger Temperatur so auf Kohlenstoff wirken können, dafs ohne Entwickelung oder Absorption von viel Energie eine unbeständige, leicht zu Kohlensäure oxydirbare Kohlenstoffverbindung entstände. Die arbeitende Substanz müfste auch unter den eben angegebenen Verhältnissen eine unbeständige Sauerstoffverbindung bilden können. Diese Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindung, die die wirksamen Reagentien des Elementes sein würden, sollten sich bei ihrer Berührung in dem kalten Elektrolyten unter Entwickelung von Kohlensäure und Rückbildung der Umwandlungssubstanz vereinigen können. Der ausgenutzte Elektrolyt müfste ständig aus dem Element abfliefsen, und regenerirte Lösung einfliefsen. Eine solche Reihe von Reactionen liefse sich durch folgende Gleichungen ausdrücken, worin T ein Aequivalent der Umwandlungssubstanz, C ein Aequivalent Kohlenstoff und O ein Aequivalent Sauerstoff ist:

1. $T + O = TO$,
2. $C + T = CT$,
3. $2\,TO + CT = CO_2 + 3\,T$.

Alle drei Reactionen sollten exotherm, die beiden ersten möglichst athermal sein. — Die den oben aufgestellten idealen Bedingungen entsprechenden Umwandlungssubstanzen finden sich unter den Nichtmetallen. In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, nicht genau die Reactionen 1. bis 3., sondern indirect eine gleichwerthige Reihe von Reactionen durchzumachen. Es mögen die Umwandler Schwefel und Wasser, der Brennstoff Kohle und das Oxydationsmittel Luftsauerstoff sein. Der Schwefel wird zunächst zu Dioxyd verbrannt. Dieses wird in Wasser geleitet, während die Verbrennungswärme zur Heizung einer Retorte dient. In dieser entsteht durch Ueberstreichen von Schwefeldämpfen über glühende Kohle Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe sich mit Wasserdämpfen zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure umsetzen. Das erstere Gas wird in Wasser geleitet. Dienen nun die Schwefligsäure- und Schwefelwasserstofflösung in getrennten, Kohlenelektroden enthaltenden Gefäfsen, die zu einer Batterie vereinigt sind, als wirksame Reagentien, oder werden Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff als Gase abwechselnd in hohle Kohleelektroden geleitet, die in verdünnter Schwefelsäure stehen, so ist es theoretisch möglich, von den 97000 im Kohlenstoff vorhandenen Energieeinheiten 59000 oder 61 Proc. in Form von Elektricität zu erhalten. Da aber statt der theoretisch zu erwartenden elektromotorischen Kraft von 0,63 Volt praktisch nur eine von 0,36 Volt erzielt wurde, so beträgt der Wirkungsgrad des Processes nur 35 Proc. Die physikalischen Veränderungen der Stoffe während des Processes brauchen nicht mit Nothwendigkeit die Nutzleistung zu beeinflussen. Wenn auch der hier als Beispiel angeführte Procefs praktisch kaum bedeutend ist, zeigt er doch den einzigen Weg, auf dem gegenüber den thermodynamischen Methoden ein wesentlicher Erfolg zu erzielen wäre. — Die bei den Versuchen zur directen Umwandlung der Energie der Kohle in elektrische Energie erhaltenen Resultate schiebt Verfasser theilweise auf die Einwirkung der angewandten Reagentien auf einander, theilweise (wie bei Jacques' Batterie) auf thermoelektrische Erscheinungen. Die Erzeugung elektrischer Energie durch Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen in Berührung mit einem Elektrolyten und Platinschwarz gehört in ein anderes Capitel, da die Energie dieser Stoffe erst aus der Energie des Brennmaterials erhalten wird. *Ps.*

Friedrich Vogel. Reactionen der Kohle bei Elektrolyse[1]). —

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 18—20.

Verfasser bespricht und erläutert in dem (im Berliner Bezirksverein gehaltenen) Vortrag die bekannten von Berthelot, Tommasi, Bartoli und Papasogli, Lidoff, Tichomiroff, Millot u. A. erforschten Reactionen der Kohle als Anode und Kathode in alkalischer, saurer und Salzlösung. Da hierbei stets organische Substanzen auftreten, obwohl in bestimmten Fällen die Bildung von äufserst reactionsfähigem Sauerstoff anzunehmen ist, so glaubt Verfasser daraus schliefsen zu dürfen, dafs die vollständige Verbrennung der Kohle im „hydroelektrischen Element" nicht erfolgt und dafs vielleicht eher der Weg der feuerflüssigen Elektrolyse zu einem halbwegs brauchbaren Resultat führen dürfte. Dabei bleibt die Frage nach der Rationalität des letzteren Weges gegenüber der indirecten Elektricitätserzeugung aus Kohle durch Kraft- und Dynamomaschinen noch vollständig offen. *Sch.*

Short. Ein neues *Kohleelement*[1]). — Verfasser schlägt vor, eine aus Kohle bestehende Lösungsanode in geschmolzenem Bleioxyd als Elektrolyten zu verwenden. Als Kathode wird geschmolzenes Blei verwandt, durch welches Luft geblasen wird, so dafs hierdurch der Sauerstoff letzterer zur Neubildung des Elektrolyten, nämlich des Bleioxyds, dient. Ueber die praktische Durchführung und Messungen von so zu erzielenden Spannungen finden sich keine Angaben. *Ab.*

C. Liebenow und L. Strasser. Untersuchungen über die Vorgänge im *Kohleelement*[2]). — Verfasser untersuchen ein von Jacques erfundenes, von Reed[3]) ohne wesentliche Klärung der Erscheinungen untersuchtes Element, welches aus Kohle als Anode und Eisen als Kathode in geschmolzenem Kali als Elektrolyten gebildet wird. Zur Feststellung der Rolle des Eisens hierin wurde im genannten Elektrolyten Eisen gegen Eisen untersucht, wobei eine anfänglich geringe Spannung zeitweise auf ca. 1 Volt anstieg, um nachher wieder völlig abzufallen. Parallel damit geht ein Dunkelbraunwerden der Schmelze. Die Erklärung bildet die Oxydation von Eisen in der Schmelze zu einer hochoxydirten Eisenverbindung, deren Natur unter diesen Bedingungen nicht gut festzustellen war, welche aber (analog concentrirter Salpetersäure) das Eisen in den passiven Zustand überführt. Als solches besitzt es eine ganz andere Stellung, wie actives, in der Spannungsreihe. Ganz analog ergaben auch Nickel und Silber, nicht aber Kohle, passive Zustände. Gegen eine mit dem geschmolzenen Elektro-

---

[1]) U. S. A. Patent Nr. 599591 nach Zeitschr. Elektrochem. 3, 335. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 353. — [3]) Siehe diesen JB., S. 286—287.

lyten passend combinirte Quecksilber-Calomelelektrode ergaben sich folgende Potentialdifferenzen bei 500° für:

	activ	passiv
Eisen	— 1,5 Volt	— 0,38
Nickel	— 1,2 „	— 0,43
Silber	— 1,4 „	— 0,6
Kohle	— 1,32 — 1,12 Volt	—

Die Spannung des passiven Nickels gegen die Hg-Elektrode stellt sich dar als $\pi_{Ni} = -[0{,}432 + 0{,}000966\,(t - 500)]$ bei t^0, die der Kohle als $\pi_c = -[1{,}32 + 0{,}003266\,(t - 500)]$. Daraus geht hervor, dafs zwischen Kohle und activem Eisen eine nur geringe Spannung besteht, die jedoch für passives Eisen auf ca. 1 Volt steigt und der Formel $\pi_{C-Fe} = -0{,}815 + 0{,}00105\,(t - 500)$ folgt. Bei dem geringen Gehalt der Schmelze an hochoxydirtem Eisen ist das Element am Eisen leicht polarisirbar, indem es in den activen Zustand zurückgeht; durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff läfst es sich jedoch gut depolarisiren, während Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Leuchtgas Activirung des Eisens und Polarisation herbeiführen. *Ab.*

E. Salomon. Theorie des *Reststroms*, den man bei *polarisirten Elektroden* beobachtet [1]). — Verfasser führt die quantitative Behandlung des Reststroms durch, der zwischen Silberelektroden in einer sehr wenig Silbernitrat enthaltenden Kaliumnitratlösung bei der Polarisation mit einer elektromotorischen Kraft unterhalb der Zersetzungsspannung zu Stande kommt. Ein dauernder Strom in Richtung der polarisirenden elektromotorischen Kraft entsteht nämlich dadurch, dafs die Concentrationsänderung im Elektrolyten, welche die Gegenspannung der Polarisation als Concentrationskette bedingt und welche an sich den polarisirenden Strom auf Null reduciren würde, zum Theil durch die concentrationsausgleichende Diffusion wieder rückgängig gemacht wird. Der stationäre Zustand, nämlich der Reststrom, besteht in der Gleichheit der in der einen Richtung durch das *Diffusionsgefälle*, in der anderen Richtung durch den *Reststrom* transportirten Ionenmengen. Die Spannung der Concentrationskette, sowie die Diffusionsgeschwindigkeit lassen sich nach Formeln von Nernst berechnen und ergeben eine Gleichung für die Stärke des Reststroms in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 55.

seiner Abhängigkeit von der Concentration der Ionen des Elektrodenmetalles. Die beobachteten Stromstärken wichen von den so berechneten nur bei mittleren Spannungen des polarisirenden Stromes nicht ab. Bei höheren fielen die beobachteten Ströme gröfser, bei niederen geringer aus; der Grund dafür scheint in einer Betheiligung des Wassers an der Elektrolyse zu liegen. Die Abweichungen verschwinden demgemäfs auch und machen einer vorzüglichen Uebereinstimmung Platz, wenn die Lösungen sauer oder alkalisch sind, d. h. mit einem Depolarisator für die Wasserzersetzung versehen werden. Das Verhalten von *Mercuronitrat*lösungen entspricht ebenfalls der Gleichung. *Kupfersulfat*lösungen ergaben wegen störender Wirkung des Luftsauerstoffs keine Bestätigung der Theorie, jedoch alkalische Kaliumnitratlösung, in der Kupferhydrat spurenweise gelöst war. Da der Reststrom nicht dem Ohm'schen Gesetz gehorcht, d. h. nicht der polarisirenden Spannung proportional ist, so läfst sich aus den Beobachtungen ermitteln, zu welchem Betrage etwa eine dem Ohm'schen Gesetz gehorchende, also „metallische" (nichtelektrolytische) Leitung sich der elektrolytischen superponirt. In der zu solcher Berechnung benutzten Mercuronitratlösung ergiebt sich die etwaige metallische Leitung als höchstens das $2{,}4 \times 10^{-6}$fache der elektrolytischen. Aus der Intensität des Reststroms läfst sich, umgekehrt wie oben, auch die Concentration z. B. schwer löslicher Metallsalze bestimmen; so findet Verfasser für Chlorsilber $81{,}4 \times 10^{-7}$ Mol. pro Liter, gegen 118×10^{-7} nach Kohlrausch und Rose (1893), was in der Gröfsenordnung gut stimmt. Da der Reststrom der Concentration der Metallionen proportional ist, so kann ein Strom zwischen Metallelektroden einen Elektrolyten nicht passiren, wenn letzterer ein Fällungsmittel für die Ionen des Elektrodenmetalles ist, und die Spannung des Stroms unter der der Zersetzung liegt, wie z. B. Chlorkalium zwischen Silberelektroden. Bei Zusatz von Silberlösung werden zunächst durch das Chlor alle Silberionen als Niederschlag entfernt, so dafs ein deutlicher Reststrom erst entstehen kann, wenn ein Silberüberschufs eintritt, welchen Punkt man somit galvanometrisch erkennen kann. Wie Versuche zeigen, ist eine solche *Titrirmethode* äufserst genau und in vielen bisher der Mafsanalyse unzugänglichen Fällen anwendbar. *Ab.*

D. Tommasi[1]) wies in einer Notiz *über die Elektrolyse des Wassers mit einer unterhalb 1,5 Volt liegenden elektromotorischen*

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 344—345.

Kraft darauf hin, dafs die Zerlegbarkeit des Wassers bei Spannungen von 1 Volt und weniger im Widerspruch damit steht, dafs sich aus der 69 Cal. betragenden Bildungswärme des Wassers die zu seiner Zersetzung nöthige elektromotorische Kraft zu 1,47 Volt berechnet. Er erklärt diesen Widerspruch damit, dafs unter 1,47 Volt liegende Spannungen keine eigentliche Zersetzung des Wassers, sondern nur eine Trennung der Elemente der dissociirten Wassermoleküle bewirken. Man unterscheidet diesen Trennungsvorgang zweckmäfsig von dem wirklichen elektrolytischen Zersetzungsvorgang durch die Bezeichnung „Pseudoelektrolyse". *Wy.*

K. R. Klein. Ueber die Depolarisation von Quecksilber- und Platinelektroden [1]. — Verfasser hat die Geschwindigkeit des freiwilligen Rückganges galvanischer Polarisation an offenstehenden polarisirten Zellen gemessen und constatirte, dafs Quecksilberelektroden sich beträchtlich schneller als Platinelektroden depolarisiren, sowie dafs die Zufügung eines „Metallsalzes", d. h. eines Salzes, dessen Kation das Metall der Elektrode, das Anion, das mit dem gelösten Elektrolyten übereinstimmend ist, die Geschwindigkeit der Depolarisation erheblich erhöht. Ungefähr gleiche kathodische Depolarisationsgeschwindigkeiten besitzen Hg-Elektroden in $NaOH$, Na_2CO_3, $NaBr$, NaJ und Pt-Elektroden in $NaOH$ und Na_2CO_3 (0,05 normale Lösungen). Die anodische Polarisation verschwindet stets langsamer als die kathodische. Die Depolarisationsgeschwindigkeit nimmt gleichzeitig mit der Temperatur zu oder ab. Die weiteren Ergebnisse sind von rein physikalischem Interesse. *Ab.*

Outhenin-Chalandre [2] sucht bei der *Elektrolyse löslicher Salze* die secundäre Sauerstoffentwickelung dadurch zu umgehen, dafs er während der Elektrolyse eine entsprechende Menge Wasserstoff in gebundener Form continuirlich in die Anodenkammer einführt, welche den freigemachten Sauerstoff binden soll. Um z. B. bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung sauerstofffreies Chlor zu erhalten, führt er der Anode Salzsäure zu. *Wy.*

R. Lorenz [3] theilte *„zur Kochsalzzerlegung"* mit, dafs er in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe von Le Blanc die Zersetzungsspannung von Kochsalzlösungen zwischen dünnen Platindrähten unabhängig von der Concentration zu 1,95 Volt gefunden habe. Dagegen ist bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen in der Praxis die Gegenspannung meist viel höher: 2,3

---

[1] Ann. Phys. 62, 259. — [2] Engl. Pat. Nr. 15834 (1896); Chemikerzeit. 21, 1069. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 4, 247—249.

bis 2,1 Volt im Anfang. Dieser Widerspruch erklärt sich daraus, dafs im letzteren Falle in Folge der dabei zur Verwendung kommenden stärkeren Ströme gröfsere Mengen von Natronlauge an der Kathode auftreten. Die Zersetzungsspannung und die elektromotorische Gegenkraft bei der Elektrolyse lassen sich durch die Ketten

Pt | H_2 | Na Cl | Cl_2 | Pt und
Pt | H_2 | NaOH | NaCl | Cl_2 | Pt

darstellen. Die elektromotorische Kraft der letzteren Kette beträgt für eine Natronlauge, welche bezüglich der $\overline{\text{O}}$H-Ionen normal ist, 2,23 Volt; sie sinkt mit zunehmender Verdünnung. Bewerkstelligt man diese Verdünnung durch Zufügung von concentrirter Kochsalzlösung statt von Wasser, so erhält man, wenn die Verdünnung der Natronlauge sehr grofs, z. B. $^1/_{100000}$ normal wird, experimentelle Werthe, welche dem für die Zersetzungsspannung gefundenen Werthe von 1,95 Volt entsprechen. Umgekehrt läfst sich der Werth 2,1 bis 2,23 Volt für die zweite Kette auch nach der Methode der Bestimmung der Zersetzungsspannung finden, wenn man die kleinen Platinelektroden mit einer möglichst eng anliegenden Haut von Pergamentpapier umgiebt. Die Messungen ergaben als Durchschnittswerth 2,18 Volt. — Bei der technischen Kochsalzelektrolyse mufs also im ersten Augenblicke des Stromschlusses die Gegenkraft thatsächlich 1,95 Volt betragen; sie steigt dann aber ungemein schnell auf 2,1 bis 2,3 Volt, um später beim Eintritt anderer Reactionen (Bildung von Hypochlorit und Chlorat) wieder zu sinken. *Wy.*

Graetz. Ueber ein elektrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln[1]. — Ein elektrolytischer Trog, welcher *eine* Aluminiumelektrode enthält, läfst von einem hineingeschickten Wechselstrom nur die eine Phase durch, und zwar diejenige, welche Wasserstoff am Aluminium abscheidet. Die Ventilwirkung einer solchen Zelle mit Aluminiumanode geht bis zu Spannungen von etwa 22 Volt, bei höheren Spannungen bleibt diese Gegenkraft bestehen. Durch Hintereinanderschalten solcher Zellen läfst sich aber schliefslich die eine Phase jedes beliebigen Wechselstroms aufhalten. Es lassen sich nun leicht Anordnungen angeben, durch die man einen Wechselstrom in pulsirenden Gleichstrom verwandeln und also ohne Motorumformer zum Laden von Accumulatoren etc. gebrauchen kann. Die Ventilwirkung ist jedenfalls durch Bildung einer Oxydhaut auf dem

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 67—71.

Aluminium bedingt. In der Discussion stellte sich heraus, dafs in alkalischen Lösungen nach Versuchen von Pollak die Ventilwirkung bis zu weit höheren Spannungen (110 Volt) reicht. *Bs.*

Tschagowetz. Die Bedeutung der elektromotorischen Erscheinungen an lebenden Geweben auf Grund der Dissociationstheorie von Arrhenius [1]). — Der Verfasser hat die von Hermann [2]) festgestellten Thatsachen, dafs ruhendes, nicht gereiztes Gewebe keine elektrischen Erscheinungen zeigt, und dafs jede gereizte Stelle eines Muskels negativ elektrisch gegenüber ungereizten Stellen ist, auf die Concentrationsströme, die von den an den Reizungsstellen ausgeschiedenen Stoffwechselproducten herrühren, zurückgeführt und auch eine quantitative Uebereinstimmung erhalten, indem er mit unpolarisirbaren DuBois-Reymond'schen Elektroden die Potentialdifferenzen direct bestimmte und nach der Formel von Nernst für Flüssigkeitsketten berechnete. Auch das Weber-Fechner'sche Gesetz vom logarithmischen Anwachsen der Empfindungsstärke bei gleichmäfsig gesteigertem Reiz wird vom Verfasser damit in Zusammenhang gebracht, dafs durch die der Reizung proportionale Concentrationsänderung von p zu p' nur eine elektromotorische Kraft, die proportional $log\ \frac{p}{p'}$ ist, hervorgebracht wird. Der Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dafs als alleiniges Product des Stoffwechsels Kohlensäure ausgeschieden wird, da die Berücksichtigung der übrigen elektrolytischen Producte, wie Milchsäure u. a., keine wesentliche Aenderung des Zahlenwerthes herbeiführen würde. *St.*

Elektrochemische Darstellungsweisen.

G. Mixter. Ueber Elektrosynthese [3]). — Bei genügendem Schwächerwerden des elektrischen Funkens, sowie bei bestimmtem, constantem Druck explodiren Acetylen oder Knallgas nach Verfasser schliefslich nicht mehr in Ozonröhren, verbinden sich aber langsam, übereinstimmend mit Versuchen von Dixon, abweichend von denen nach Berthelot, sowie Hautefeuille und Chappuis. Es wurde ferner in zwei, ca. drei Fufs von einander abstehenden (mit Gasgemischen gefüllten) Eudiometern gewöhnlich nur im dunkeln Raume sichtbare Glühentladung (glow discharge) er-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 657—664. — [2]) Untersuchungen über d. Stoffwechsel d. Muskeln u. s. w. 1867. — [3]) Sill. Am. J. [4] 4, 51—62.

zeugt. Dieselbe erfolgte gleichzeitig durch ein und denselben Strom (2,2 Volt, 1 bis 1,6 Amp., zuweilen bei Beginn stärker). Während der dadurch in den Gasgemischen verursachten Reactionen wurden die Producte der letzteren beständig rapid und fast völlig durch passende Absorptionsmittel entfernt. Bei Zimmertemperatur und nahe gleichen Drucken in den Eudiometern kamen zunächst in beiden (von zufälligen Fehlern abgesehen) gut übereinstimmende Knallgasvolumina gleichzeitig zum Verschwinden, d. h. zur Reaction. Umkehrung der Stromrichtung hatte keinen bemerkbaren Einfluſs, zunehmender Druck erhöhte (grob proportional in mitgetheilter Tabelle) die reagirenden Mengen. Der aus Knallgas während der Glühentladung gebildete Wasserdampf wird, wenn überhaupt, gleichzeitig nur wenig zurückdissociirt. Da ferner die Ozonbildung z. B. nur 0,3 ccm auf 36 ccm O_2 in anderthalb Stunden betrug, so füllte der Verfasser neben Knallgas in dem einen Eudiometer das andere mit *Sauerstoff*, gemischt mit *verschiedenen Gasen*, zum Theil in wechselndem Volumverhältniſs. Unter oben genannten Versuchsbedingungen ermittelte er alsdann das *Verhältniſs Q* der in beiden Eudiometern in gleichen Zeiträumen absorbirten, d. h. reagirenden Gasvolumina (letzteres beim Knallgas = 1 gesetzt). Es ergab sich für Gemenge von Sauerstoff mit 1. *Kohlenoxyd* $Q = 1{,}13$ (kreuzweise Eudiometerfüllung, das mit Phosphorpentoxyd getrocknete Gemisch verband sich nur langsam). 2. *Methan*, nach Gleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ reagirend, $Q = 1{,}49$ (bei O-Ueberschuſs 1,43 und 1,36). 3. *Aethylen*. Niemals vollständige Oxydation (auf 1 Vol. nur 2,5 Vol. O statt der zur völligen Verbrennung nothwendigen 3 verbraucht). Dabei aber keine Oxal- oder Ameisensäure nachweisbar (Essigsäure als Nebenproduct angenommen). $Q = 3$ (2,2 bei O-Ueberschuſs). 4. *Acetylen*. Vollständige Umwandlung in CO_2 und H_2O, $Q = 3{,}2$ (2,9 und 2,7 bei O-Ueberschuſs). 5. *Aethan*. Auf 1 Vol. wurden statt theoretisch $3^1/_2$ weniger als $2^1/_2$ Vol. O verbraucht. $Q = 1{,}8$ und 1,5. Bei O-Ueberschuſs 2,2 in der ersten Stunde, dann weit weniger. Verfasser berechnet:

	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6
Verbundene Molekeln	67	75	49	86	91	50
Verbrauchte O-Molekeln	33	38	100	214	229	100
100 Q =	100	113	149	300	320	150

Verfasser weist hin (trotz der nach ihm keineswegs wünschenswerthen Genauigkeit der Versuche) *auf den auffälligen Unterschied zwischen gesättigten (67, 49, 50 der Tabelle) und ungesättigten Ver-*

bindungen (75, 86, 91). Die Zahl der O-Molekeln nimmt wie 1:7, diejenige gebundener Molekeln wie 1 : 2 etwa zu; das stärker endotherme Acetylen weicht nur wenig vom Aethylen ab. Verfasser berechnet, dafs sich 3000 mal mehr Molekeln im Knallgase befinden, als die während 1 Sec. durch Glühentladung in demselben reagirenden. Diese langsame Verbrennung erhöht (wegen der Strahlung) die Mitteltemperatur des Gasgemisches nicht. Wenn diese, z. B. vereinigende Wirkung, nur durch elektrische Energie (vom Verfasser als Elektrosynthese bezeichnet) den Anstofs zu rein chemischer Erregung bisher neutraler Molekeln gäbe, so müfste letztere Erscheinung zu nicht beobachteter rascher Verbrennung oder Explosion führen. — Ob das blofse, durch Elektricität bewirkte Glühen einen Einflufs auf die Oxydationsenergie hat, erscheint unentscheidbar (vgl. de Hemptinne[1]). Die Wärmeenergie dürfte nur wenig Theil am chemischen Umtausch haben, da weit rascher als die Zahl sich verbindender Molekeln die Verbrennungswärmen wachsen. Ziemlich sicher nimmt man die letzteren proportional dem Sauerstoffverbrauch an. Die vom Verfasser untersuchte Dissociation von Methan und Aethan durch die Glühentladung (für welche er die Gleichungen $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ und $C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2$ giebt) erscheint zu unbedeutend für die mit O stattfindende Reaction, ebenso die bei letzterer stattfindende Bildung von Ozon, zumal H, CO_2 und CH_4 demselben widerstehen. Dies Alles deutet ihm an, dafs die Ionen bei der CO_2- und H_2O-Bildung unbetheiligt waren, während die gegentheilige Ansicht durch die Synthesen von Losanitsch und Jovitschitsch (siehe unten) gestützt wird. Verfasser nimmt daher an, *dafs die Glühentladung die Gasmolekeln chemisch activ mache* (chemically active and capable of interacting), analog wie bei den durch Licht und Wärme bewirkten, weit unter der Dissociationstemperatur der Gase in diesen sich abspielenden Reactionen. *Sch.*

S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch. Ueber chemische Synthesen mittelst der dunkeln elektrischen Entladung[2]). — Mit 70 Volt und 3 bis 5 Amp. grofsem Ruhmkorff und Berthelotschem Ozonisator (Verfasser schlagen dafür den Namen Elektrisator vor) wurden folgende (vielfach von Contraction begleitete) Reactionen ausgeführt: 1. *Kohlenoxyd und Wasser* gaben *Ameisensäure* ($CO + H_2O = HCOOH$). 2. *Kohlendioxyd und Wasser* desgleichen unter *Sauerstoffentwicklung* dieselbe *Säure* neben

[1]) Dieser JB., S. 300. — [2]) Ber. 30, 135—139.

Wasserstoffhyperoxyd (durch Sauerstoff und Wasser gebildet) ($CO_2 + H_2O = HCOOH + O$). Kohlensäure und Wasser bilden bekanntlich die Grundstoffe für den Aufbau der Pflanze, bei welchem ebenfalls Sauerstoffentwickelung stattfindet. 3. Gleiche Volume *Kohlenoxyd* und *Wasserstoff* (1 Vol. des ersteren, 3 Vol. des letzteren gaben Brodie-Methan) erzeugen *Formaldehyd*, nach kurzer Zeit wahrscheinlich in den *polymeren Glycolaldehyd* übergehend [$CO + H_2 = CH_2O$; $2CH_2O = CH_2OH.CHO = (CH_2OH.CHO)_n$]. 4. Gleiche Volume *Kohlendioxyd* und *Wasserstoff* liefern *Ameisensäure* ($CO_2 + H_2O = HCOOH$). 5. Gleiche Volume *Kohlenoxyd* und *Methan* sind nach fünf bis sechs Stunden unter *Acetaldehydbildung* völlig verschwunden; der Aldehyd liefert *sich polymerisirendes Aldol* [$CO + CH_4 = CH_3CHO$; $2CH_3.CHO = CH_3CHOHCH_2CHO = (CH_3CHOHCH_2CHO)_n$]. Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden nebst Condensationsproducten und Polymeren aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen. 6. Gleiche Volume *Kohlenoxyd* und *Schwefelwasserstoff* geben unter *Schwefelabscheidung* wahrscheinlich zuerst Form-, dann Thioformaldehyd ($CO + H_2S = CH_2O + S$, $CH_2O + H_2S = CH_2S + H_2O$). 7. Gleiche Volume *Chlorwasserstoff* (oder *Ammoniak*) und *Kohlenoxyd* geben im ersteren Falle wahrscheinlich Formylchlorid, im zweiten *Formamid* (neben *Cyanwasserstoff*) ($CO + NH_3 = CHONH_2$). 8. Etwas *Schwefelkohlenstoff* und *Wasserstoff* (oder *Kohlenoxyd*) geben im ersten Falle nach kurzer Zeit reichlich *Kohlenstoffmonosulfid* und *Schwefelwasserstoff* ($CS_2 + H_2 = CS + H_2S$), im zweiten Falle in einigen Minuten *Kohlenoxysulfid* und *Kohlenstoffmonosulfid* ($CS_2 + CO = COS + CS$). 9. Stickstoff und Wasser liefern analog Berthelot Ammoniumnitrit [1]), ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich leicht. Aethylen verwandelt sich in eine gelbe, schwer bewegliche, bei 200° siedende Flüssigkeit $(C_2H_4)_n$ von äufserst starkem, ziemlich angenehmem Geruch [vgl. Berthelot [2]) u. A.]. Benzol geht in eine dicke, klebrige, äufserst stark riechende Masse über. Verfasser discutiren schliefslich die Vortheile der angewandten Methode für die organische Synthese. *Sch.*

Berthelot. Ueber elektrische Absorption des Stickstoffs durch Kohlenstoffverbindungen [3]). — Benzol absorbirte unter den neuen Versuchsbedingungen sowohl bei hoher Frequenz als ohne dieselbe beinahe gleich viel Stickstoff. Zahl, nicht Stärke der

---

[1]) JB. f. 1877, S. 226. — [2]) JB. f. 1876, S. 133. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 11, 35—42.

Unterbrechungen des Stromes begünstigen. 1. *Benzol.* In drei Versuchen wurde $2N : 3C_6H_6$, bei überschüssigem Benzol aller Stickstoff absorbirt. (Der letztere war hier und im Nachfolgenden aus Ammonnitrit bereitet. Bei Luftstickstoff bleibt weniger unabsorbirt, als das Volum des Argons der Luft beträgt, von welchem letzteren gleichzeitig nicht Alles auf Grund früher erwähnter Gleichgewichtserscheinungen aufgenommen wird.) Das Benzolabsorptionsproduct entspricht (s. oben) etwa der Bruttoformel eines Diphenylphenylendiamins. In der That scheint es leicht, unter partieller Ammoniakerzeugung spaltbare Diamine zu erhalten, gemengt mit anderen, dem Hydrazobenzol und amidirten Derivaten des Benzols und Phenols zugehörigen Körpern. Denn das harzige, bräunliche, benzollösliche Absorptionsproduct oxydirt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption. (Die Umwandlungsproducte organischer Substanzen durch dunkle Entladung thun dies auch!) Dabei bilden sich Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, aber keine Spur freien Stickstoffs (während Phenylhydrazin bei ähnlicher Oxydationsfähigkeit Stickstoff entwickelt, also nicht vorliegen kann). Ein theilweise an der Luft oxydirtes Absorptionsproduct gab a) an Wasser wenig, b) an verdünnte kalte Salzsäure sehr reichlich eine den Titer der letzteren vermindernde Substanz ab. Die erzeugte Salzlösung lieferte c) abgedampft schon bei leichtem Erwärmen ein Chlorammonsublimat, d) mit Kali zersetzt eine Base von einem an Chinolin und Hydropyridinbasen erinnernden Geruch. Der mit wasserbadwarmer concentrirter Salzsäure ausgezogene Rückstand von b) lieferte eine ähnlich sich verhaltende, in Lösung gehende Substanz, während ein sehr stickstoffhaltiges Harz zurückblieb. — Wird das ursprüngliche Absorptionsproduct a) langsam destillirt, so entstehen Ammoniak, Benzol, Wasser, eine äußerst schwache Spur von Anilin und ein bituminöses, stickstoffhaltige Stoffe enthaltendes Liquidum; b) auf dunkle Rothgluth erhitzt, bildet sich nur Ammoniak, kein Stickstoff. 2. *Schwefelkohlenstoff.* Die Stickstoffabsorption (rascher als bei 1.) entsprach $3CS_2 : 2N$. Beim Erhitzen auf dunkle Rothgluth wurde nur ein Theil des letzteren frei. Ein noch nicht mit Stickstoff gesättigtes Product nahm 3 Vol. reinen Sauerstoffs auf 2 Vol. absorbirten Stickstoffs auf, ohne letzteren merklich zu entwickeln. 3. *Thiophen.* Die Absorption (langsamer als bei 2.) entsprach $2C_4H_4S : N$. Kein Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff entwich wie überhaupt bei der Absorption sub 1., 2. oder 3., ausgenommen eine kleine Menge Gas bei einigen Versuchen mit Benzol während noch unbeendeter Stick-

stoffabsorption. Verfasser betont, unter Hinweis auf frühere Untersuchungen [1]), die Analogie aller dieser Versuche mit der Stickstoffassimilisation von Pflanzenkörpern aus der Luft, welcher Stickstoff unter dem Einfluſs der Elektricität (ohne Funken!) und unter Bedingungen aufgenommen wird, welche denen der dunkeln Entladung vergleichbar sind. *Sch.*

M. Berthelot. Ueber elektrische Absorption des Stickstoffs durch Kohlenstoffverbindungen [2]). — Siehe vorstehendes Referat. *Sch.*

A. de Hemptinne. Untersuchung über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen [3]). — Es ward bei Zimmertemperatur gearbeitet und ein Apparat nach Lechner mit vierplattiger Whimhurst- oder Wechselstrommaschine zur Elektricitätserzeugung benutzt. Für die Zersetzungsgeschwindigkeit Z des zunächst untersuchten reinen Ammoniakgases diente der Ausdruck:

$$\frac{(M'' - M')\,100}{(100 - M')\,(t'' - t')}$$

(ursprüngliche Gasmenge = 100, M' und M'' der in der Zeit t' bezw. t'' zersetzte Antheil des Gases). *1. Z wuchs mit abnehmendem Gasdruck p (50 bis 5 mm) und der Entfernung der Glasplatten der Condensatoren, hing auch sehr von der Länge der Funkenstrecke E ab. 2. Es erreichte erst nach einiger Zeit ein Maximum (wofür Verfasser eine Erklärung giebt), um alsdann einem (von E stark beeinfluſsten) Grenzzustand sich zu nähern. 3. Je nachdem E gröſser oder kleiner, nahm der Z entsprechende, absolute Betrag an zersetztem Gas mit wachsendem p zu oder ab.* Nach Verfasser ist eben im ersten Falle bei relativ groſser elektrischer Energiemenge gegenüber der Gasmenge der zur Zersetzung der letzteren verwandte Theil der ersteren relativ groſs; eine relativ kleine Energiemenge gegenüber einer groſsen Gasmenge wird dagegen (wie im zweiten Falle) gröſstentheils zur Erregung von Schwingungszuständen der Gasmolekeln verbraucht. Die bekannte Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^4$$

war unanwendbar. Mit einer Anordnung nach Tesla (für sehr hohe Spannungen) konnte bei höherem p zerlegt werden, doch traten weniger regelmäſsige Erscheinungen ein (mehr disruptiver Charakter der Entladungen). Bei einem *„Minimum des Ver-*

[1]) Essai de Mécan. chim. 2, 387, 390. — [2]) Compt. rend. 124, 528—532. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 358—372.

brauches an elektrischer Energie“ wuchsen die, der Dissociationsgrenze entsprechenden, zersetzten Procente (an ursprünglicher Gasmenge) mit abnehmendem p und waren zum Theil beträchtlich kleiner als die bei Einwirkung starker Entladung unter Atmosphärendruck beobachteten von ca. 97 Proc. (nach Berthelot u. A.). Die bekannte Gleichgewichtsgleichung für constante Temperatur ergab hier *die Dissociationsconstante k, bei abnehmendem p wachsend* (in Uebereinstimmung mit Nr. 3, s. oben). Die hemmende Wirkung, welche Dissociationsproducte im Ueberschufs auf die Dissociation ausüben, liefs sich qualitativ nachweisen. Auch war die Vereinigung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zu etwa 3 bis 4 Proc. Ammoniak [gleichfalls durch elektrische Schwingungen [1]] anscheinend von *p* fast unabhängig. Ein unter dem Einflufs elektrischer Schwingungen stehendes Gas *zersetzt sich erst, wenn es zu leuchten beginnt, vorher nicht oder kaum merklich*, sei nun das Leuchten auch durch Röntgenstrahlen (resp. deren charakteristische, grüne Fluorescenz) oder durch die von E. Wiedemann und H. Ebert studirte Erscheinung der „Schirmwirkung“ erzeugt. Elektrische Schwingungen zersetzen schliefslich: 1. *Schwefelkohlenstoffdampf in seine Elemente, welche sich an den, den Endplatten des Lecher'schen Apparates zugekehrten Seiten der Glasröhre ablagerten. Die Formel*:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

war hier (p = 10 mm) anwendbar. 2. In evacuirter Röhre: Flüssiges Glycerin und Leinöl (unter stetiger Abnahme der Reaction), ferner Oxalsäure ziemlich rasch, Zucker viel langsamer, Calciumcarbonat nicht. — Die Zersetzung scheint (aufser im Dampfzustande) auch an der Oberfläche stattzufinden und geht für gegebene elektrische Spannung nur bis zu einem bestimmten Punkt. Das Gesetz der Abhängigkeit der elektrischen Spannungen von diesem Punkte scheint ein anderes zu sein als jenes, welches dessen Beziehung zur Temperatur regelt. *Sch.*

A. de Hemptinne. Ueber die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. II [2]). — Unter dem Einflufs elektrischer Wellen von verschiedener Länge wurden die Dämpfe organischer Substanzen, bei stetig abnehmendem Druck, auf den *Maximaldruck* hin untersucht, bei welchem sie *eben zu leuchten begannen.* Dies tritt nach früherem Befund des Verfassers [3]) in dem Moment ein,

---

[1]) Vgl. Berthelot, JB. f. 1876, S. 132. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 483—492. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

wo etwaige Reactionen in den Dämpfen (bezw. Gasen) eine merkliche Geschwindigkeit erlangen. — Allylalkohol war bezüglich jenes Druckes wenig empfindlich gegen die angewandten Wellenlängen. Wenn letztere wie bei Aceton in einer Reihe von Versuchen successiv anstiegen, so zeigte sich etwa in der Mitte der Reihe ein deutlich ausgesprochenes Druckmaximum, Methyl- und Aethylalkohol waren dagegen empfindlicher gegen lange Wellen. Zum gleichen Schlufs führten weitere Versuche mit Aceton und Methylalkohol oder Allylalkohol, sowie Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Aceton und Methylalkohol durch elektrische Schwingungen. Die Absorption derselben in metallischen Leitern hängt nach Bjerknefs 1. von den galvanischen und magnetischen Eigenschaften derselben ab, d. h. von der Fähigkeit, elektrische Energie in andere Energiearten umzuwandeln; 2. von der Wellenlänge. Nun kann man eine leuchtende Röhre als metallischen Leiter betrachten (Arrhenius, Wiedemann und Ebert). Ist nun die in ihr enthaltene Substanz der chemischen Veränderung fähig, so wird demnach die absorbirte elektrische Energie eine Umwandlung in chemische bedingen und von der Wellenlänge gleichfalls abhängig sein. Es könnte ferner die Molekel, optischen Schwingungen gegenüber, sich wie ein System von Resonatoren verhalten, kaum aber unter dem Einflufs elektrischer Wellen. Denn die Schwingungsperiode genannten Systems müfste wegen der kleinen Dimensionen unvergleichlich kürzer als diejenige elektrischer Wellen ausfallen. — Ein Einflufs von deren Länge auf die Spectren organischer Substanzen liefs sich auf Grund unvermeidlicher Zersetzung derselben nicht sicher ermitteln. — *Mit steigendem Molekulargewicht sinkt im Allgemeinen der Druck, bei dem das Leuchten beginnt, doch giebt es Ausnahmen, für welche der Einflufs der Constitution eine Erklärung bietet.* Jodwasserstoff ist trotz weit niedrigerer Dissociationstemperatur schwerer als Chlorwasserstoff zum Leuchten zu bringen. Letzterer erleidet beim Leuchten unter Anwendung sehr schwacher Entladungen ausnahmsweise auch nach sehr langer Zeit keine merkliche Zersetzung. Die Temperatur hat einen bedeutenden Einflufs auf den Druck bei Beginn des Leuchtens, überhaupt keinen Einflufs zeigte ein sehr starkes Magnetfeld. *Sch.*

Alexandre de Hemptinne. Ueber Synthese organischer Substanzen durch elektrische Ausströmung [1]). — Verfasser hat die

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 8, 269—277.

Versuche von Losanitsch und Jovitschitsch[1]) zum Theil wiederholt: 1. *Mit einem Apparat von den gleichen Dimensionen*, bei welchem der augenscheinliche Gang der Erscheinungen der von jenen Forschern angezeigte war. 2. Mit einem solchen von etwas anderen Maſsen, bei dem die Wände, welche die Versuchssubstanzen umschlossen, ca. 6 bis 7 mm (statt 2 bis 3 mm bei 1) von einander abstanden. — *Kohlenoxyd und Wasserdampf.* Nach dreistündigem Einfluſs starker, dunkler Entladung war in dem mit Wasser befeuchteten Apparat 2, in Uebereinstimmung mit Maquenne[2]), das von Losanitsch und Jovitschitsch nicht aufgefundene *Kohlendioxyd* gebildet, das Wasser reagirte jedoch conform mit diesen Autoren stark sauer, reducirte auch nach Auskochen des Kohlenoxyds ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Sperrflüssigkeit stieg indessen nur 15 mm circa, während sie bei Losanitsch und Jovitschitsch in zwei Stunden eine Höhe von 400 mm erreichte. Die Abweichungen im Sperrwasseranstieg durch Abänderung der elektrischen Spannung oder der Natur des angewandten Stromes (Teslaströme oder Inductionsrolle) waren gegenüber der Differenz 15 mm : 400 mm bei Weitem nicht merklich genug. Ebenso erscheint dem Verfasser dieser Unterschied nicht erklärbar durch die verschiedene Oberfläche der Umschlieſsungswände 1 und 2. *Es muſs also deren oben erwähnte, verschiedene Entfernung von einander maſsgebend sein.* In der That stieg bei Anwendung von Apparat 1 das Sperrquecksilber in einer Stunde um ca. 150 mm. Kohlendioxyd war nun nicht mehr nachweisbar, wohl aber in Uebereinstimmung mit Losanitsch und Jovitschitsch in der stark sauren Flüssigkeit *Ameisensäure* (durch Geruch nach Ansäuerung mit Schwefelsäure), wie in Apparat 2, lieſs sich nach Verjagung des Kohlenoxyds ein Silberspiegel erzeugen. Verfasser glaubt übrigens, daſs die Reaction durch dunkle Entladung *sich nicht so einfach nach der von Losanitsch und Jovitschitsch gegebenen Gleichung*: $CO + H_2O = CHOH$ abspielt, und die Condensation im Ozonisator auch durch andere Vorgänge erzeugt sein könnte. Das Reactionswasser war zudem leicht gelblich gefärbt (zweifellose Bildung von condensirten, öligen Producten) und gab mit Phenylhydrazin die charakteristische Aldehydreaction. Nach Berthelot[3]) liefert Kohlenoxyd durch dunkle Entladung ein braunes Suboxyd, Wasserdampf kann sich ferner dadurch in Sauer- und Wasserstoff zerlegen,

---

[1]) Dieser JB., S. 297. — [2]) JB. f. 1883, S. 332. — [3]) Méc. chim. 2, 379.

welcher letztere mit Kohlenoxyd unter Bildung von Aldehyden und Polymeren reagirt. Die Ameisensäure kann durch Aldehydoxydation entstanden sein, *man mufs sich daher hüten, die Resultate zu einfach zu interpretiren.* — *Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Hier weichen die Ergebnisse des Verfassers von denen Thénard's, Brodie's und Berthelot's [1]) ab, der Vorgang verläuft, wie es Losanitsch und Jovitschitsch angeben. Es lieferten 1 und 2 unter gut verlaufender Reaction ziemlich rasche Contraction des untersuchten Gasvolumens unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, der weitere Abstand der Umschliefsungswände scheint hier nicht zugleich einen schädlichen Einflufs auszuüben. Nur wagt Verfasser nicht, sich für Bildung einer gröfseren Formaldehydmenge auszusprechen. — *Kohlenoxyd und Methan.* Die Reaction ging hier weit besser in 1 als in 2. Es entstand eine Substanz vom Aldehydcharakter [2]), ammoniakalisches Silber reducirend und mit Phenylhydrazin einen Niederschlag gebend. — *Kohlenoxyd und Aethan.* Reaction verläuft ebenfalls besser in 1 als in 2. Die Temperatur betrug hier ca. — 10°, da der Ozonisator, um entstandene Dämpfe zu condensiren, in einer Kältemischung stand. Das Wasser, mit dem der Apparat nach einstündiger Reaction ausgespült wurde, gab mit Phenylhydrazin einen Niederschlag, mit Jod und Soda Jodoform, ebenso mit Jodammon in ammoniakalischer Lösung. In der That liefs sich *Aceton nachweisen, welches nach der Gleichung*: $CO + C_2H_6 = C_3H_6O_3$ entstanden zu sein scheint, auch wurde die Anwesenheit einer ziemlich grofsen Aldehydmenge constatirt. — *Der Einflufs der Entfernung der Umschliefsungswände von einander ist also grofs, je nach der Versuchssubstanz variirend*, wahrscheinlich besteht für jede Synthese eine günstigste Distanz. Es scheint im Allgemeinen vortheilhaft, letztere zu verringern, obwohl diese Annäherung zweifellos nur innerhalb bestimmter, experimentell aufzusuchender Grenzen bewerkstelligt werden kann. — Theoretische Betrachtungen erlauben, die Realität dieser Annahmen einzusehen. — Schliefslich empfiehlt und beschreibt der Verfasser eine Vorrichtung, um den Ozonisator theilweise abzukühlen. Man kann so das gebildete condensirbare Product der weiteren Einwirkung der dunkeln Entladung entziehen und es glückte so, aus einem Gemenge von Alkoholdampf und Sauerstoff feste Essigsäure bei niederer Temperatur zu erhalten. Vielleicht gelingt es, bei genügender Ab-

---

[1]) Méc. chim. 2, 382. — [2]) Vgl. Losanitsch u. Jovitschitsch, dieser JB., S. 303.

kühlung auf diese Art neue Synthesen auszuführen. Speciell bei denjenigen organischer Substanzen durch dunkle Entladung dürfte die Ausbeute bei Anwendung von Kältemischungen in gewissen Fällen merklich erhöht werden. *Sch.*

W. Borchers[1]) behandelt die *elektrischen Oefen zur Metallgewinnung und -raffination* in ihrem Ursprunge, ihrer Entwickelung, ihrer Verwendbarkeit und ihren Constructionsbedingungen. Die Erhitzung in ihnen erfolgt entweder mit niedrigen Spannungen und hohen Stromstärken: Widerstandserhitzung, oder mit hohen Spannungen und geringen Stromstärken: Lichtbogenerhitzung. Bei der Widerstandserhitzung ist entweder 1. die zu erhitzende Substanz selbst als Leitungswiderstand in einen Stromkreis eingeschaltet, oder 2. die zu erhitzende Substanz befindet sich mit einem elektrisch erhitzten Widerstande in Berührung. Bei der Lichtbogenerhitzung kann 3. die zu erhitzende Substanz einen oder beide Pole eines Lichtbogens bilden, oder 4. sich in einem durch Lichtbogen erhitzten Raume befinden. — 1. Die zu erhitzende Substanz wurde als Leitungswiderstand zuerst 1815 von Pepys bei Versuchen zur Cementirung von Eisen gebraucht. Für die Metallgewinnung machten die Gebrüder Cowles das Princip zuerst 1884 nutzbar. Zink- oder Aluminiumoxyd sollten, mit Koks gemischt, als Widerstand zwischen die aus leitfähiger Kohle bestehenden Pole eines Stromkreises von hoher Dichte eingeschaltet und so reducirt werden. Für Zinkretorten hat sich die elektrische Erhitzung nicht bewährt, wohl aber zur Herstellung von Aluminiumlegirungen. Bei dem verbesserten Ofen bestehen die beweglichen Elektroden aus Kohlenstabbündeln. Zwei Stäbe aus diesen Bündeln berühren sich zunächst. Sind sie abgenutzt, so schaltet sich die inzwischen leitend gewordene Beschickung als Widerstand in den Stromkreis ein. Mit Wechselstrom ist die Erhitzung am gleichmäſsigsten. Während bei Cowles die Reduction des Aluminiumoxyds durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff erfolgt, elektrolysirt Héroult eine Schmelze von Aluminiumoxyd in Fluſsmitteln. Die Auskleidung des Schmelzgefäſses (und eventuell das mit Aluminium zu legirende Metall) bildet die Kathode. Der ähnliche Ofen von W. Borchers ist mit Aluminiumoxyd, Fluſsspath oder Kryolith, die gekühlt werden können, ausgefüttert. Die Kathode besteht aus einer gekühlten Stahlplatte, der Elektrolyt aus einer Lösung von Aluminiumoxyd in geschmolzenem Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumhaloid. Urbanitzky

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 189—192, 213—222, 239—244, 260—264.

kühlt auch den Deckel und ordnet die Anoden ringförmig an. Taufsig schlägt als Ersatz des Siemens-Ofens im Martinprocefs einen Ofen vor, bei dem der Erhitzungswiderstand aus dem zu schmelzenden und zu raffinirenden Metall mit Zuschlägen gebildet wird, und bei dem in beliebiger Atmosphäre unter Druck oder im Vacuum mit Dauerbetrieb gearbeitet werden kann. — 2. Auch für die Oefen, bei denen die zu erhitzende Substanz in Berührung mit einem elektrisch erhitzten Widerstande ist, kann der Versuchsapparat von Pepys als Urtypus betrachtet werden. Depretz gab 1849 einen kleinen Ofen an, in dem sich die zu erhitzende Substanz in einem geschlossenen Rohre aus Zuckerkohle befand. Der vorher erwähnte Ofen von Cowles gehört im Anfange seines Betriebes ebenfalls hierher. Borchers spannte 1891 zwischen die aus zwei dicken Kohlenstäben gebildeten Pole einer Leitung einen dünnen Kohlenstab, um den die Beschickung gepackt wurde. Ganz ähnlich ist der 1892 zuerst angegebene und bis 1895 verbesserte Ofen von Acheson, bei dem ein in die Beschickung eingestampfter, sich an den Polen erweiternder Kern von Kokspulver den Erhitzungswiderstand bildet. Hafslacher bringt im Boden eine Oeffnung an, die durch eine Glasplatte verschlossen wird. Schmilzt diese, so entleert sich der Ofen. Bei Aufgabe kalter Beschickung schliefst sich die Oeffnung wieder durch erkaltende Schlacke u. s. f. King und Wyatt schichten die Rohmaterialien ohne Ofen einfach im Haufen um den aus einem dünnen Kohlenstabe bestehenden Erhitzungswiderstand. In de Laval's Ofen, der zum raffinirenden Verschmelzen von Metallen bestimmt ist, bilden den Erhitzungswiderstand Oxyde oder andere Verbindungen. Gearbeitet wird mit Wechselstrom. Bei dem Röstofen von Crompton und Dowsing ist der Erhitzungswiderstand in ein wärmespeicherungsfähiges Material eingelegt. Für den Grofsbetrieb wird wichtiger als die Kenntnifs der Stromdichte, bezogen auf die Flächeneinheit des Widerstandsmaterials, die Kenntnifs der Dichte sein, bezogen auf die Gewichtseinheit der in der Längeneinheit des Erhitzungswiderstandes enthaltenen leitfähigen Substanz (Kohlenstoff). Bei Stromdichten von über 15 Amp. auf 1 qmm Kohlenquerschnitt (mehr als 900 Amp. auf 1 g Kohlenstoff in 1 cm Widerstandslänge) wurden sehr reine Kohlenstäbe schwach biegsam, und Kohlenstoff begann sich zu verflüchtigen (etwa 3500°). Mit Stromdichten von 4 bis 5 Amp. auf 1 qmm Querschnitt (300 Amp. auf 1 g Kohlenstoff in 1 cm Widerstand) kann Kalk reducirt werden. Bei Dichten von etwa 0,5 Amp. auf 1 qmm Querschnitt (34 Amp. auf 1 g Kohlenstoff in

1 cm Widerstand) wird die Kohle kaum noch rothglühend. Die Arbeitsbedingungen der Schmelzöfen werden mit wachsender Gröfse günstiger. Zur Stromzuleitung soll man solche Kohlenkörper wählen, dafs auf 10 qmm Querschnitt 1 Amp. kommt. Für dünnere Kupferleitungen rechnet Verfasser 2 Amp. auf den Quadratmillimeter Querschnitt, für dickere weniger, für eiserne Leitungen $^1/_3$ Amp. bei dünnen, $^1/_4$ Amp. bei dicken nicht freiliegenden. In den Oefen nach dem Héroult-Princip kann wegen der geringeren Leitfähigkeit des Elektrolyten der Querschnitt des Kohlepoles geringer sein als der des Elektrolyten. Gekühlte Metallpole sind nur da am Platze, wo die Beschickung oder die Schmelzproducte auch kalt leiten, nicht bei Oefen für Carbide. Als Ofenmaterial dürfte kaum eins auszuschliefsen sein. Man kann ja an den Wandungen des Schmelzgefäfses durch Kühlung eine Kruste aus der Schmelze, die behandelt werden soll, erzeugen, und so gleichzeitig das Gefäfs schützen und das abzuscheidende Metall vor Verunreinigungen bewahren. Unter den bekannten Schachtofenformen würde sich z. B. der Rachette-Ofen sehr leicht für den elektrischen Betrieb umändern lassen. Der langgestreckte schmale Körper der schmelzenden oder geschmolzenen Massen in seinem Gestell oder auf seinem Herde würde sich seiner Form nach sehr gut als Widerstandskörper eignen. — 3. Mit Oefen, in denen die zu erhitzende Substanz einen oder beide Pole eines Lichtbogens bildet, trat, abgesehen von unvollkommenen Laboratoriumsversuchen von Depretz 1849, Ch. W. Siemens zuerst 1878 und 1879 vor die Oeffentlichkeit und sprach zugleich alle Constructionsbedingungen für diese und die folgende Classe von Apparaten aus. In einem mit Metallhülle versehenen Tiegel ging der Bogen vom Boden zur Oeffnung zwischen einem Pole aus Kohle und einem aus einem gekühlten Metallhohlkörper über. Das zu schmelzende Material bildete stets die Anode. Um der Neigung des Lichtbogens, zu den Tiegelwänden überzuspringen, entgegenzuwirken, wurde empfohlen, den Tiegel mit einem von einem Strome durchflossenen Drahtsolenoide zu umgeben. Auf diese elektromagnetische Fesselung des Lichtbogens haben dann nach beinahe 20 Jahren Girard und Street noch einmal Patente erhalten. Thwaite und Allen streben danach, den Lichtbogen tief innerhalb des zu schmelzenden Materials zu erzeugen, um Wärmeverluste zu vermeiden und den z. B. bei der Carbidfabrikation auftretenden Gasen ungehinderten Ausgang zu verschaffen. Rathenau will das Wegblasen der Beschickung und das Verbrennen der Kohlenelektrode verhindern.

Der Schachtofen von Heibling dürfte nicht verwendbar sein. Oefen für Versuchszwecke rühren von der Deutschen Gold- u. Silber-Scheideanstalt und von Borchers her. Slavianoff bildet beide Lichtbogenpole von dem einzuschmelzenden Material. Dieser Gedanke ist auch schon in älteren Constructionen, z. B. der von Gerard-Lescuyer, zum Ausdruck gekommen. Mehrere Vorrichtungen, z. B. von Menges und Taufsig, bezwecken, die Schmelzung durch den Lichtbogen in einer besonderen Atmosphäre vorzunehmen. — 4. Einen Ofen, in dem sich die zu erhitzende Substanz in einem durch den Lichtbogen erhitzten Raume befindet, hat 1853 schon Pichon angegeben. Die allmählich abbrennenden Elektroden konnten vorgeschoben werden. Eine war hohl zur Einführung der Beschickung. Fast genau dieser Beschickung entspricht der 1887 H. Cowles patentirte Ofen. Der erste wirklich zur Ausführung gekommene Ofen dieses Erhitzungsprincips ist der von Ch. W. Siemens, der dem von Pichon ähnlich ist. Rogerson, Statter und Stevenson (1887) lenken den Lichtbogen durch einen Hufeisen-Elektromagneten, Lejeune und Ducretet durch einen in die Nähe gelegten Elektromagneten auf die Sohle oder in den Tiegel. Bei letzterem können Gase in den Heizraum, der den Tiegel umgiebt, eingeleitet werden. Moissan (1893) führt das Material durch ein Kohlenrohr in den aus Kalkstein bestehenden Schmelzraum ein. Moissan-Chaplet (1894) vertheilen im Schmelzraume mehrere Lichtbogen; der obere (Elektroden-) Theil des Ofens kann über einen anderen Schmelzherd geschoben werden. Zum Ersatz des Löthrohres lenkt Zerener den zwischen zwei schräg gestellten Elektroden hervorgerufenen Lichtbogen durch Elektromagnete nach unten ab. Die Gegenwart von Zink, Wismuth und Antimon schliefst die Bildung oder Aufrechterhaltung eines Lichtbogens aus, namentlich wenn sie als Anode vorhanden sind. Verwendet man Legirungen dieser Metalle als Kathode, so kann man die Metalle abtreiben. Am besten für den Lichtbogen eignen sich Elektroden aus leitfähiger Kohle. Die Länge des Bogens hängt, wenn die zu seiner Aufrechterhaltung erforderliche elektromotorische Kraft erreicht ist, ganz wesentlich von der verfügbaren Stromstärke ab. Die Temperatur des Lichtbogens liegt für Kohlenelektroden zwischen 3500 und 4000°, die des positiven Kraters bei etwa 3500°, die des negativen bei 2700°. Bogen zwischen Metallelektroden sind kälter. Der Lichtbogen läfst sich um so länger ausziehen, je dünner die umgebende Gasatmosphäre ist. Zwischen den Lichtbogenelektroden spielen sich elektrolytische

Vorgänge ab, an denen umgebende Gase theilnehmen. Mit dem Lichtbogen mufs man arbeiten, wenn man bei hohen Temperaturen von fremdartigem Elektrodenmaterial, besonders also vom Kohlenstoff, und von der Leitfähigkeit der Beschickung und ihrer Umsetzungsproducte unabhängig sein will. Sonst hat man bei der Verwendung von Erhitzungswiderständen die Wärmevertheilung und Temperaturregelung viel besser in der Hand. *Ps.*

F. W. Küster und F. Dolezalek. Ueber eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens [1]). — Der sehr einfache Ofen besteht aus zwei grofsen Kalkblöcken, von denen der untere in der Mitte eine kreisförmige Bohrung besitzt, welche gerade von der einen Kohle geschlossen wird. Ueber der Kohle bildet sich sonach ein cylindrischer Reactionsraum. Durch den zweiten Kalkblock, den Deckel, führt senkrecht die zweite Kohle, welche bequem verschiebbar sein mufs. Aufserdem hat der Deckel noch zwei Oeffnungen, eine für die abströmenden Gase, eine zweite mit Trichter für die Beschickung des Ofens. Die Verfasser empfehlen den Ofen namentlich zu Versuchszwecken, Darstellung von Calciumcarbid und Carborundum. *Bs.*

Aug. E. Bonna u. A. Lekoyer. Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch [2]). — Der als eine Elektrode dienende Graphittiegel befindet sich in einem weiteren Metallmantel aus Eisenblech, umpackt von einer Mischung von Retortenkohlepulver plus ein Viertel Zucker. Die Packung giebt gute Wärmeisolation und erlaubt trotzdem ein leichtes Auswechseln des Tiegels. *Bs.*

Demetrio Helbig. Sopra un forno elettrico tubulare [3]). — Als Ofenraum dient die Bohrung eines Kohlerohres, welches als Widerstand in einen Strom eingeschaltet und nach aufsen durch Asbest und Magnesia gegen Wärmeabgabe geschützt ist. Der Ofen gestattet leicht, in wenigen Minuten Porcellanstäbe so heifs zu machen, dafs sie sich ziehen und biegen lassen wie Glas in der Gebläseflamme. Der Hauptvortheil des Ofens besteht in der leichten Constanthaltung der Temperatur mit Hülfe eines Rheostaten, der die Stromstärke constant zu halten gestattet. Die Kohle verbrennt nur aufsen langsam, da in dem horizontal liegenden Rohre sich sogleich eine Atmosphäre von Stickstoff und Kohlenoxyd bildet. *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 329—331. — [2]) Daselbst, S. 479. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 6, I, 314—315.

Henry Marx. Les procédés Heibling et les essais de Puteaux[1]). — Zur Prüfung der von Heibling aufgestellten Behauptung, dafs nur dann metallurgische Wirkungen im elektrischen Ofen erzielt werden, wenn die Schlacke ein Leiter der Elektricität ist, haben die Verfasser H. Marx und J. Fribourg Zuschläge von Koks und Kalk angewendet und haben durch die dadurch gebildeten Carbide thatsächlich günstige Resultate erzielt. *v. Lb.*

Walther Löb[2]) hat die Verwendung poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Versuchen folgende Resultate ergeben: Wird ein Kohlecylinder an Stelle eines porösen Thoncylinders verwendet, so zeigt er gleichzeitig die Eigenschaften einer durchlässigen Wandung und eines metallischen Mittelleiters, er läfst nämlich durch seine Poren die Ionen frei hindurch, während an seinen festen Theilen Elektrolyse, Ausbildung von Anode und Kathode auftritt. Wird der Kohlecylinder direct als Elektrode verwandt, so wirkt Innen- und Aufsenseite als diese Elektrode, während sich die Abscheidung der Ionen nach den Gesetzen der Haftintensität regelt. Bringt man eine Elektrode mit dem Kohlecylinder in metallische Berührung, so wirkt das ganze System als dieselbe Elektrode mit vergröfserter Oberfläche. (Anm. des Ref. Es sei daran erinnert, dafs Kohlecylinder als Diaphragmen, namentlich bei galvanischen Elementen, schon seit längerer Zeit verwendet werden.) *Ps.*

H. Pauli u. L. Pincussohn. Eine neue Form von Diaphragma zur Elektrolyse[3]). — Für Elektrolysen mit horizontal über einander gelagerten kreisförmigen Elektroden empfehlen die Verfasser als Diaphragma eine Zelle aus porösem Bisquit-Porcellan, die in bequemer Weise in dem elektrolytischen Trog (passend einer flachen Krystallisirschale) aufgehängt werden kann. *Bs.*

H. Wehrlin[4]) beschrieb einen einfachen *Laboratoriumsapparat für Elektrolyse mit ruhendem und mit circulirendem Elektrolyten.* Derselbe besteht aus einem breiten, dicken Ringe aus einem nichtleitenden Material, auf den die zugleich als Wände der Zelle dienenden Elektrodenbleche aufgekittet sind. In den Ring sind Oeffnungen für die Rohre zur Zuführung und Abführung des Elektrolyten und für die Ableitung der bei der Elektrolyse entwickelten Gase, sowie für ein Thermometer ein-

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 276—281. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 185—187. — [3]) Chemikerzeit. 21, 1048—1049. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 450—453.

gelassen. Soll bei der Elektrolyse ein Diaphragma zur Anwendung kommen, so benutzt man zwei Ringe statt des einen und kittet das Diaphragma zwischen beiden ein. *Wy.*

B. Rösing. Metallfällung durch Wechselströme[1]). — Der Verfasser suchte die Bedingungen festzustellen, unter denen durch einen Wechselstrom von starker Asymmetrie in vortheilhafter Weise Metallfällungen vorgenommen werden können. Aus bisherigen — mit Kupfer- und Zinklösungen ausgeführten — Experimenten ergiebt sich, dafs durch Wechselströme von starker Asymmetrie dichtere Niederschläge als durch Gleichstrom erzielt werden können. Auch eine allzu grofse Verminderung der Ausbeute wird sich hierbei wahrscheinlich vermeiden lassen. *Br.*

D. Tommasi. Elektrolytisches Verfahren zur Trennung, Reinigung und Extraction der Metalle[2]). — Zwischen zwei parallelen Anoden befindet sich als Kathode eine drehbare, metallische Scheibe, die nur mit einem Segment in das Bad eintaucht. Bei der Rotation gelangt das abgeschiedene Metall, das Bad verlassend, beständig zwischen zwei Abstreicher, die, schwammförmiges Metall abnehmend und Wasserstoffbläschen entfernend, depolarisirend wirken. Die Scheibe kann aus einzelnen Sectoren zusammengesetzt sein, die einzeln entfernt werden können. Die Vortheile der Einrichtung bestehen aufser in der Depolarisirung in Verminderung des Badwiderstandes, da die Anoden sehr nahe der Kathode angebracht sein können, und in der rührenden Wirkung der rotirenden Scheibe. *Sch.*

G. Langbein. Elektrogravure. Ein neues Verfahren zur Herstellung von Prägestempeln, Stahlclichés u. dergl.[3]). — Das Verfahren hat einen sehr interessanten und einfachen Grundgedanken, wenngleich die praktische Ausführung mit zahlreichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Von dem anzufertigenden Relief, z. B. Prägestempel, wird ein Gypsabgufs gemacht, der sich in einer Säule verlängert. Dieser poröse Abgufs taucht nun in einen geeigneten Elektrolyten, die Abgufsfläche ragt daraus hervor. Setzt man nun auf diese durchfeuchtete Fläche einen zu gravirenden Stahlcylinder und macht ihn zur Anode eines passenden Stromes, so wird derselbe stets nur an den Berührungsstellen mit dem Gyps angegriffen. Zur Reinigung mufs das Stück oft abgehoben und genau wieder aufgesetzt werden. Es sinkt durch Auflösung von Metall allmählich immer tiefer ein, bis es schliefslich den Gyps

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 2, 550—552. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 838—842. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 139—140.

überall berührt, d. h. bis es die gewünschte Form erhalten hat. Auf die technische Seite des Verfassers einzugehen, ist hier nicht der Ort. Dasselbe ist dem Erfinder Rieder patentirt worden und verspricht eine vielseitige Verwendbarkeit. *Bs.*

J. Walter[1]) besprach einige *Neuerungen in der Herstellung von Metalllegirungen auf elektrolytischem Wege.* Wenn die technische Herstellung von Legirungen eines Schwermetalles, z. B. Blei oder Quecksilber, mit einem Leichtmetall, z. B. Natrium, in gröfserem Mafsstabe in der Art geschehen soll, dafs geschmolzenes Alkalichlorid unter Anwendung des geschmolzenen Schwermetalles als Kathode elektrolysirt wird, so ist es zur Erzielung eines einheitlichen Productes erforderlich, bei der Elektrolyse für stetige Erneuerung der Oberfläche des Kathodenmetalles zu sorgen. Mittel hierzu sind: 1. Aufrühren des Kathodenmetalles durch mechanische Rührvorrichtungen, Einpressen von Gasen, Rotation des Gefäfses, Einwerfen von frischem Metall u. s. w. 2. Langsames Durchfliefsen des flüssigen Kathodenmetalles durch den Elektrolyten in dünnem Strahl. 3. Einhängen des festen Kathodenmetalles in den Elektrolyten, wobei es nach und nach an der Oberfläche abschmilzt. 4. Zeitweiliges und abwechselndes Anreichern der Verbindungen des sich leichter und des sich schwerer abscheidenden Metalles bezw. Metalloides in der Nähe der Kathode. 5. Combination mehrerer dieser Methoden mit einander. — Die obigen Verfahren können z. B. zur Herstellung von Legirungen der Alkalimetalle mit Blei oder Quecksilber, von Siliciumbronze, von Aluminiumbronze u. s. w. Anwendung finden. *Wy.*

Nach Richard Lorenz[2]) ist *eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege* die, in Alkalichlorid-, -sulfat- oder -nitratlösung zwischen einer Kathode aus Platin und einer Anode desjenigen Metalles, dessen Hydroxyd man darstellen will, den elektrischen Strom übergehen zu lassen. Ist Kaliumchlorid Elektrolyt und Kupfer Anode, so entsteht Cuprohydroxyd, bei Verwendung von Nitrat als Elektrolyten Cuprihydroxyd; ebenso verhält sich Eisen, dessen Hydroxyd auch in Alkalisulfatlösung entsteht. Zinn als Anode giebt stets Orthozinnsäure. Quecksilberoxyd konnte nach der Methode nicht erhalten werden. *Ps.*

E. Hammarström[3]) empfahl, zur *Herstellung der Oxyde oder Hydroxyde der Schwermetalle durch Elektrolyse ohne Anwendung*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 385—388. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 436—441. — [3]) Schwed. teknisk Tidskrift 27, 80; Chemikerzeit. 21, Rep. 303.

von Diaphragmen die betreffenden Schwermetalle in Form von Platten, Stangen oder kleinen Stücken als Anoden bei der Elektrolyse einer passenden Alkalisalzlösung zu benutzen. Als Kathode kann jedes geeignete leitende Material dienen. (Ein sehr ähnliches Verfahren hat Lorenz[1]) schon im Jahre 1896 beschrieben.)

Wy.

W. Borchers[2]) bezeichnete in einem Berichte über Luckow's *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen aus Metallanoden*[3]) dasselbe als das erste Verfahren, nach welchem sich Bleisuperoxyd, Bleiweifs, Chromgelb, Zinkweifs u. s. w. in technisch brauchbarem Zustande direct rein elektrolytisch herstellen lassen. Es basirt auf der Thatsache, dafs, wenn man den eigentlichen Elektrolyten in einer Verdünnung anwendet, bei welcher seine elektrolytische Dissociation bei für praktische Zwecke noch guter Leitfähigkeit der Lösung einen sehr hohen Grad, also ihr praktisches Maximum, erreicht hat, die gewünschten Producte in einer bisher nie erreichten Reinheit ausfallen. In der Lösung ist meist neben dem eigentlichen Elektrolyten, der das Anodenmetall in Lösung bringt, noch ein zweites Salz enthalten, welches das durch den eigentlichen Elektrolyten gelöste Anodenmetall in die gewünschte schwer lösliche Verbindung überführt. Auch für diesen zweiten Bestandtheil wird hochgradige Verdünnung, also hochgradige elektrolytische, in einigen Fällen hydrolytische Dissociation, gefordert. Zur Darstellung schwer löslicher *Salze* wird der lösende Elektrolytbestandtheil in einer Menge von mindestens 80 Proc., der fällende Bestandtheil in einer solchen von ca. 20 Proc. des Salzgemisches angewandt. In Folge dessen fällt das Endproduct nicht an der Anode selbst, sondern erst in einiger Entfernung von derselben als sehr feines, aber dichtes und daher als Farbe sehr deckkräftiges Pulver aus. — Zur Darstellung von Oxyden benutzt man die stark verdünnte Lösung eines Salzes, dessen Anion mit dem Anodenmetall kein leicht lösliches Salz bildet, und setzt nur eine kleine Menge (ca. 0,5 Proc. des Salzgemisches) eines Salzes zu, dessen Anion mit dem Anodenmetall ein lösliches Salz bilden kann, wodurch eine festhaftende Ablagerung des ausgeschiedenen Productes auf der Anode verhindert wird. — Als Anodenmaterial dient stets das in das gewünschte Product überzuführende Metall; aus demselben bestehen, wenn möglich,

---

[1]) Siehe vorstehend. Ref. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 482—485. — [3]) D. R.-P. Nr. 91707.

Product	Gehalt des Elektrolyten an gelöstem Salzgemisch	Natur und Mischungsverhältniſs der im Elektrolyten gelösten Salze	Reaction des Elektrolyten	Stromspannung in Volt	Stromdichte in Amp.	Dem Elektrolyten wird zugeführt	Elektrodenmaterial
Bleisuperoxyd	1,5 Proc.	99,5 Proc. Natriumsulfat 0,5 „ Natriumchlorat	schwach sauer	2,8	0,2	Luft	Kathoden aus Hartblei, Anoden aus Weichblei
Bleiweiſs	1,5 „	80 „ Natriumchlorat 20 „ Natriumcarbonat	schwach alkalisch	2	0,5	Kohlendioxyd	
Neutrales Bleichromat .	1,5 „	80 „ Natriumchlorat 20 „ Natriumchromat	neutral	1,8	0,5	Chromsäure	
Saures Bleichromat	1,5 „	80 „ Natriumchlorat 20 „ Natriumbichromat	schwach sauer	1,5	0,5	„	
Kupferoxyd	2 „	95 „ Natriumborat 5 „ Natriumchlorid	schwach alkalisch	2	0,5	Luft	Beide Elektroden aus Kupfer
Basisches Kupfercarbonat	1,2 „	80 „ Natriumchlorid 20 „ Natriumcarbonat	schwach alkalisch	2	0,5	Kohlendioxyd	
Basisches Kupferphosphat	1,5 „	80 „ Natriumchlorat 20 „ Natriumphosphat	schwach alkalisch	2	0,5	Phosphorsäure	

auch die Kathoden; die letzteren werden zweckmäfsig in Filtertuch eingehüllt. Während der Elektrolyse mufs die Elektrolytflüssigkeit nach Möglichkeit neutral und auf gleichbleibender Concentration gehalten werden. — Die besten Bedingungen für die Darstellung der wichtigsten Producte sind aus nebenstehender Tabelle ersichtlich. *Wy.*

E. Ronco[1]) beschrieb die *elektrolytische Herstellung von Persulfaten, Permanganaten und Bichromaten.* Zu St. Michel de Maurienne werden von der Société d'Électrochimie Persulfate auf folgende Weise dargestellt: das Elektrolysirgefäfs ist durch ein Diaphragma in zwei Zellen getheilt. Die Anodenzelle enthält Alkalisulfatlösung, die Kathodenzelle 50proc. Schwefelsäure; die Anode ist aus Platin, die Kathode aus Blei. Die Temperatur wird auf 10 bis 20° gehalten, die Stromstärke beträgt 50 Amp. pro 1 qdm wirksame Anodenfläche. Bei der Elektrolyse wird im Anodenraume das Sulfat zum Persulfat oxydirt, während sich im Kathodenraume in Folge der Diffusion des Alkalis Alkalisulfat bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit ausfallende Persulfat mufs von Zeit zu Zeit aus dem Anodenraume herausgenommen und durch Alkalisulfat ersetzt werden; ebenso mufs die Kathodenflüssigkeit, wenn sie sich an Alkali bis zu einem gewissen Gehalt angereichert hat, zum Theil entfernt und durch frische Schwefelsäure ersetzt werden. Die Ausbeute an Persulfat beträgt fast 70 Proc. — Zur elektrolytischen Herstellung von Permanganaten und Bichromaten, welche bis jetzt nur in Deutschland betrieben wird, ist ebenfalls die Anwendung von Diaphragmen nothwendig. Die Anodenzellen enthalten die zu oxydirende Manganat- bezw. Chromatlösung, die Kathodenzellen eine alkalische Lösung. Das Manganat bezw. Chromat wird bei der Elektrolyse in das Alkalimetall und in Mangantrioxyd bezw. Chromtrioxyd zerlegt, welches sich mit dem noch unzersetzten Manganat bezw. Chromat vereinigt, während das Alkalimetall in den Kathodenraum wandert und dort mit Wasser Alkalihydrat bildet. *Wy.*

Franz Peters. Fortschritte der angewandten Elektrochemie. C. Organische Chemie[2]). — Der nicht nur in rein technischer Hinsicht sehr lesenswerthe erste Theil eines sorgfältig referirenden Berichtes, welcher, soweit ersichtlich, von 1896 ab das vorliegende Material behandelt. *Sch.*

K. Elbs. Ueber die Beziehungen der Elektrochemie zur

---

[1]) L'industrie électrochim. 1, 60; Chemikerzeit. 21, Rep. 295. — [2]) Dingl. pol. J. 304, 283—287.

organischen Chemie [1]). — Der Aufsatz bietet einen sehr interessanten und lesenswerthen Ueberblick über den Antheil der Elektrochemie an dem Gesammtgebiete der organischen Chemie und zeigt, dafs, obgleich die organische Elektrochemie noch in ihrer ersten Entwickelung sich befindet, doch schon Vielversprechendes geleistet worden ist. Im Auszuge läfst sich die Abhandlung nicht wiedergeben. *Bs.*

Walter Löb. Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen [2]). — Die Schrift ist ein durch einige Zusätze ergänzter Wiederabdruck eines Aufsatzes in der Zeitschrift für Elektrochemie [3]). Es genügt daher, auf denselben zu verweisen. Im Uebrigen liegt eine kurze und übersichtliche, mit Literaturnachweisen versehene Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate vor. *Sch.*

Friedrich Goppelsroeder. Elektrolytische Darstellung organischer Farbstoffe [4]). — Hinweis, dafs eine von Liebmann [5]) citirte Abhandlung des Verfassers nicht die erste seiner elektrochemischen Publicationen ist, sondern diese von Beginn des Wintersemesters 1874/75 an datiren, und seine diesbezügliche versiegelte Mittheilung in der Société Industrielle von Mühlhausen am 24. November 1875 eröffnet und vorgelesen sei. *Sch.*

C. Schall. Zur Elektrolyse von Salzen organischer Säuren [6]). — Verfasser regt an, Untersuchungen anzustellen, ob nicht bei der Elektrolyse von Carbonsäuren primäre Säuresuperoxyde auftreten, $2\,RCOOH = \begin{matrix} -RCOO \\ -RCOO \end{matrix}\!> \begin{matrix} \ldots H + \\ \ldots H + \end{matrix}$, ähnlich wie sich nach seinen eigenen, zum Theil noch unpublicirten Arbeiten, z. B. aus Diäthyldithiocarbaminsäure der Körper $\begin{matrix} N(C_2H_5)_2CSS \\ N(C_2H_5)_2CSS \end{matrix}\!>$ bildet. *Y.*

Julius Petersen. Elektrolyse von Alkalisalzen organischer Säuren. I [7]). — Die vom Verfasser im Zusammenhang bearbeiteten Veröffentlichungen auf diesem Gebiete führten zusammen mit eigenen Untersuchungen des Autors zu folgenden Resultaten. Für die Elektrolyse der nachfolgenden Homologen der Essigsäurereihe gelten folgende Gleichungen: 1. $2\,C_nH_{2n+1}COOH = 2\,C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2$; 2. $2\,C_nH_{2n+1}CO_2 + H_2O = 2\,C_nH_{2n+1}COOH + O$;

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 81—89. — [2]) Halle a. S. 1896, Wilh. Knapp; Ref.: Naturw. Rundsch. 11, 397—398. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 292—308. — [4]) Daselbst, S. 534. — [5]) Daselbst, S. 497. — [6]) Daselbst 3, 83. — [7]) Danem. Acad. Bull. 1897, S. 397—432, Juni (October 1896); Techn. Hochsch. Kopenhagen. Sep. vom Verfasser. Ref.: Chem. Centr. 68, II, 518—520.

Gleichungen für die Endproducte der Elektrolyse: 3. $2 C_n H_{2n+1} CO_2 = C_{2n} H_{4n+2} + 2 CO_2$; 4. $2 C_n H_{2n+1} CO_2 = C_n H_{2n+1} CO_2 C_n H_{2n+1} + CO_2$; 5. $2 C_n H_{2n+1} CO_2 + O = 2 C_n H_{2n} + H_2O + 2 CO_2$. Für Essigsäure überwiegt 3., für Propionsäure und die Butter- und J-Buttersäure dagegen 5., und 4. gewinnt bei abnehmendem 3. an Bedeutung. Für die genannten Buttersäuren herrscht quantitative Differenz bezüglich 3. — *Ameisensäure*: Es ergab sich bei constanter Stromintensität für eine angesäuerte Lösung von Natriumformiat eine Zunahme von Sauerstoff in dem resultirenden Gemisch CO_2, H, O mit fallender Lösungsconcentration, wodurch erkannt wurde, dafs die Reaction $2 HCOOH + O_2 = 2 H_2O + 2 CO_2$ zurücktritt. In concentrirten Lösungen ist in diesem Sinne das Wachsen der Stromintensität von geringem, in verdünnten Lösungen von merklichem Einflufs. — *Essigsäure*: Gleichungen 3. und 4. herrschen vor, 5. ist stets gering. Es wurde Gleichung 4. von Neuem, durch Methylacetatbildung, 5. durch diejenige kleiner Aethylenmengen bestätigt. Der Nachweis des Esters erfolgte durch die übliche fractionirte Destillation der Reactionsflüssigkeit, Verseifung des erhaltenen Productes, Ueberführung in Jodalkyl (unter vorherigem Zusatz absoluten Alkohols, sowie Trocknung mit K_2CO_3) und Oxydation des Jodalkyls mit Anilin, mittelst Kupfernitrat, wobei Methylviolett entstand. Durch Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Verseifungsrückstandes, dann durch ihr Silbersalz liefs sich Essigsäure feststellen. — *Propionsäure*: Wie bei der Essigsäure wurde die angesäuerte Lösung des Kaliumsalzes elektrolysirt und dabei entstandenes Aethylpropionat (Gleichung 4.) isolirt. Es sinkt die entweichende Sauerstoffmenge (Gleichung 2.) und wächst die Bildung von C_4H_{10} (Gleichung 3.) mit zunehmender Stromintensität und Lösungsconcentration (Maximum der Bildung von C_4H_{10} bei 14 Proc. Salzgehalt). — *Buttersäure* ergab bei Elektrolyse der angesäuerten Lösung des Kaliumsalzes das bisher nur vermuthete C_6H_{14} (Gleichung 3.), sowie das schon von J. Hamonet gefundene Isopropylbutyrat neben dem normalen Ester (Gleichung 4.), überhaupt eine den vorhergehenden Zersetzungen analoge Zerlegung. Wachsende Stromintensität und Lösungsconcentration erhöhen die Bildung von C_6H_{14} und C_3H_6 (Gleichung 5.) bei abnehmendem Wasserstoff. — *Isobuttersäure* lieferte entsprechend dem vorigen Diisopropyl (Gleichung 3.) und Isopropylbutyrat unter analoger Wirkung von Stromintensität und Lösungsconcentration. Unter gleichen Bedingungen bildet sich hier weniger Diisopropyl als Hexan bei Buttersäure. Von zwei basischen Säuren gelten für Malon-, Bernstein-, Isobernstein-

säure: 1. $C_nH_{2n}(CO_2H)_2 = C_nH_{2n}(CO_2)_2 + H_2$; 2. $C_nH_{2n}(CO_2)_2 + H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + O$; 3. für Malonsäure $2\,C_nH_{2n}(CO_2)_2 = C_{2n}H_{4n} + 4\,CO_2$; 4. für Bernstein- und Isobernsteinsäure $C_nH_{2n}(CO_2)_2 = C_nH_{2n} + 2\,CO_2$; speciell für Oxalsäure: 1. $(CO_2H)_2 = (CO_2)_2 + H_2$; 2. $(CO_2)_2 + H_2O = (CO_2H)_2 + O$; 3. $(CO_2)_2 = 2\,CO_2$; 4. $(CO_2H)_2 + O = 2\,CO_2 + H_2O$. — Für *Oxalsäure* ist die Stromintensität ohne Einfluſs auf die Zusammensetzung der Endproducte, mit wachsender Verdünnung der Lösung steigt die Sauerstoffbildung. — *Malonsäure* lieferte in sehr geringer Menge (übereinstimmend mit v. Miller) Aethylen (Gleichung 3.). Auch wird noch die Gleichung 4. $CH_2(CO_2)_2 + O_2 = CO + H_2O + 2\,CO_2$ für diese Säure aufgestellt. Die Kohlenoxydbildung steigt gering mit zunehmender Stromintensität, beträchtlich mit der Lösungsconcentration. — *Bernsteinsäure*, d. h. die angesäuerte Lösung des Kalisalzes, gab weder CO noch C_2H_2. Mit Stromintensität und Lösungsconcentration nimmt die Aethylenbildung (Gleichung 3.) zu, mehr als bei allen anderen Säuren, es ergaben sich z. B. mit 1,5 Amp. bei 0° im resultirenden Gasgemisch bei einer 5-, 20- oder 40proc. Lösung 0,25, 3,75 oder 23,7 Proc. Aethylen. — *Isobernsteinsäure*. Neben schon beobachtetem O und H, CO und CO_2 wurden Spuren von C_2H_4 (Gleichung 3) und $CH_3.CHO$ gefunden, sowie für diese Säure als Gleichung 4. $CH_3CH(CO_2)_2 + 2\,O_2 = 2\,CO + 2\,H_2O + 2\,CO_2$ angenommen. Wechselnde Stromintensität und Lösungsconcentration variiren die Aethylenbildung. Auch resultirt weniger Sauerstoff als aus Bernsteinsäure in Folge der Oxydation $CH_3CH + O = CH_3CHO$. Die Oxydationsvorgänge erhöhen sich bei beiden Säuren mit Stromintensität und Lösungsconcentration. — *Phenylessigsäure*, d. h. ihre angesäuerte Kaliumsalzlösung, lieferte neben O, H und CO_2 sehr geringe Mengen Benzaldehyd (von Slawik nur durch den Geruch constatirt) und Benzylphenylacetat, wonach Verfasser folgenden Verlauf der Elektrolyse aufstellt: 1. $2\,C_6H_5CH_2COOH = 2\,C_6H_5CH_2CO_2 + H_2$; 2. $2\,C_6H_5CH_2CO_2 + H_2O = 2\,C_6H_5CH_2COOH + O$; 3. $2\,C_6H_5CH_2CO_2 = C_6H_5CH_2CO_2C_6H_5CH_2 + CO_2$; 4. $C_6H_5CH_2CO_2C_6H_5CH_2 + H_2O = C_6H_5CH_2COOH + C_6H_5CH_2OH$; 5. $C_6H_5CH_2OH + O = C_6H_5CHO + H_2O$. Gleichung 3., 4. und 5. treten nur ganz untergeordnet auf. An *Benzoësäure* und *Phtalsäure* wurde nur die bekannte Bildung von O, H und CO_2 beobachtet. *Sch.*

W. v. Miller. Ueber Synthese von organischen Säuren [1]).

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 55—58.

— Nach Verfasser und H. Hofer[1]) treten die Anionen der Oxysäuren nach CO_2-Abspaltung unter sich nicht in Reaction, sondern erleiden Oxydation, reagiren indessen mit Anionen der Fettsäuren. Diese wirken auch auf Anionen der sauren Ester fetter Dicarbonsäuren ein. Gemische der Kaliumsalze letzterer Säuren, mit essig-, propion-, butter-, isobuttersaurem Kalium in wässeriger Lösung elektrolysirt, führten zu eben genannter Schlufsfolgerung. Zu diesen bereits früher mit H. Hofer (zum Theil auch mit Reindel und H. Meyer[2]) erhaltenen Ergebnissen wird bemerkt: Die durch bequeme Esterfractionirung erhaltenen Ausbeuten fallen allgemein bei Kaliumäthylmalonat und den höheren Fettsäuren bedeutend schlechter aus als bei Kaliumäthylsuccinat und ausnahmsweise dessen Gemisch mit Kaliumbutyrat. Ueberdies werden im Gemisch die fettsauren Salze stärker elektrolytisch zersetzt als die mit ihnen gemengten Salze der monalkylirten Dicarbonsäuren (bestes Mischungsverhältnifs daher 3:1), auch erhält man mehr oder weniger die gewöhnlichen Nebenproducte der Elektrolyse jedes einzelnen Salzes für sich. — Die als Fortsetzung erwähnter Arbeiten vom Verfasser untersuchte Tricarballylsäure kann zwei Diäthylester: 1. $CH_2(CO_2R).CH(CO_2R).CH_2(CO_2H)$ und 2. $CH_2(CO_2R).CH(CO_2H).CH_2(CO_2R)$, ferner zwei Monäthylester: a) $CH_2(CO_2R).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$ und b) $CH_2(CO_2H).CH(CO_2R).CH(CO_2H)$ liefern, welche sich zum Theil bei Einwirkung gleicher Moleküle alkoholischen Kalis und Tricarballylsäureträthylester bilden können. — Dieses Verseifungsproduct, in wässeriger Lösung (Concentration 1,5 : 1) mit essigsaurem Kalium elektrolysirt, liefert eine grofse Menge Esterproduct, welches, bei 13 mm fractionirt, in ziemlicher Ausbeute bei 225° (Atmosphärendruck) siedenden *Aethylbernsteinsäureester* lieferte. Dieser konnte nur nach der Gleichung: $CH_2(CO_2R).CH(CO_2R).CH_2(CO_2 \mid K) + CH_3CO_2 \mid K = CH_2(CO_2R).CH(CO_2R).CH_2.CH_3 + 2CO_2 + 2K(I)$ entstanden sein. Daher mufste sich bei erwähnter Verseifung des Tricarballylsäuretriesters der Diester Nr. 1, d. h. dessen Kalisalz, gebildet haben. Höher siedende Fractionen des Rohesterproductes entstanden nur in ungenügender Menge für die Untersuchung. Aus den niedriger siedenden Antheilen gelang es, *Krotonsäure* abzuscheiden, weshalb bei erwähnter Verseifung auch das Kalisalz des Tricarballylsäuremonesters a) als Nebenproduct erzeugt war. Letzteres, durch directe Verseifung bereitet und mit Acetat elektrolysirt, ergab als Bestätigung Krotonsäure-

[1]) Ber. 27, 461. — [2]) Ber. 28, 2427.

ester. Das obige Tricarballylsäurediestersalz geht für sich, in wässeriger Lösung elektrolysirt, die Crum-Brown'sche Reaction *nicht* ein. Das bei Bereitung des Tricarballylsäuretriesters als Nebenproduct erhaltene Gemisch von Mono- und Diester verhielt sich bei der Elektrolyse mit Kaliumacetat wie das durch Verseifung des Triesters erhaltene, enthielt also auch nur die Ester Nr. 1 und a). Bei Vorliegen von Diester Nr. 2 (s. o.) hätte sich analog Gleichung (I) Methylglutarsäureester, $CH_2(CO_2R).CH(CH_3).CH_2(CO_2R)$, bilden sollen. In ähnlicher Art dürfte es durch Elektrolyse solcher Mischungen gelingen, unter geeigneten Umständen die Constitution organischer Säuren aufzuklären. — Mit dem Aethylesterkaliumsalz der Benzylmalonsäure *versagte die Crum-Brown'sche Synthese ebenfalls, gelang aber bei Gegenwart von Kaliumacetat.* Es bildete sich *Dibenzylbernsteinsäureäthylester*, $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5).CH(CO_2C_2H_5).CH_2.C_6H_5$. Daneben entstanden *α-Methylhydrozimmtsäureäthylester*, $C_6H_5CH_2CH(CO_2C_2H_5)(CH_3)$, sowie Hydrozimmtsäure und Zimmtsäure. *Sch.*

C. Kellner. Reduction organischer Verbindungen auf elektrolytisch-chemischem Wege [1]). (D. R.-P. Nr. 94736.) — Durch elektrolytische Zersetzung, z. B. einer Kochsalzlösung, wird an der Anode Chlor, an einer Quecksilberkathode in billiger Massenerzeugung Amalgam gebildet. — Letzteres wird in eine zweite Abtheilung gebracht, in welcher es als Lösungsanode eines kurz geschlossenen Secundärelementes functionirt, an dessen Kathode sich der Wasserstoff entwickelt. Derselbe wirkt reducirend, z. B. auf die alkoholische Lösung eines Nitrokörpers. Die Wasserstoffentwickelung hängt ab: 1. Von dem Natriumgehalt des Amalgams und damit von der Stärke des Hauptstromes, welcher dasselbe liefert. 2. Von der Gröfse eines die Elektroden des Secundärelementes verbindenden Regulirwiderstandes. Man hat es also ganz in der Hand, durch Regelung der Reduction aus Nitrokörpern nach Belieben vorzugsweise Azo-, Hydrazo- oder Amidokörper zu erzeugen. *Sch.*

Chemisches Gleichgewicht.

A. Colson. Sur les causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques [2]). — Der Verfasser zeigt, dafs die im Allgemeinen umkehrbare Reaction der Verdrängung einer Säure aus einem Salz durch eine andere Säure durch auftretende Neben-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 23, 757—758. — [2]) Compt. rend. 125, 945—947.

reactionen ihre Umkehrbarkeit verlieren kann. Die Reaction von Trinatriumphosphat mit trockenem Chlorwasserstoff ist z. B. nicht umkehrbar, weil sich die gebildete Orthophosphorsäure spontan in Pyrophosphorsäure und Wasser zersetzt. Ebenso verhält es sich mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Silbersulfat, weil in diesem Falle die frei gewordene Schwefelsäure durch den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure reducirt wird. *v. Lb.*

H. Pélabon. Sur les faux équilibres de l'hydrogène sélénié [1]). — Ditte hat gezeigt, dafs oberhalb 300° die Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff eine umkehrbare Reaction ist. Verfasser hatte ferner früher gezeigt [2]), dafs der relative Partialdruck des Selenwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen sich nach der Gleichung:

$$ln\frac{p_1}{P-p_1} = \frac{13170}{T} + 15{,}53\,ln\,T - 119{,}88$$

mit guter Annäherung an Theorie und Versuche berechnen läfst. (Hier bedeutet p_1 den Druck des Selenwasserstoffs, P den Totaldruck des Gasgemenges, ln den natürlichen Logarithmus und T die absolute Temperatur.) Unterhalb 320° fand Ditte, dafs der Grenzzustand verschieden ist, je nachdem Selenwasserstoff zersetzt oder aus den Elementen gebildet wird, glaubt aber, dafs dieses Resultat einer äufserst langsamen Reactionsgeschwindigkeit zuzuschreiben ist. Verfasser wiederholt diese Versuche von Ditte, wobei er aber die Reactionszeit sehr grofs nimmt (bis zu 13 Tagen). Trotzdem findet er, dafs der Endzustand verschieden ist, je nachdem Selenwasserstoff gebildet oder zersetzt wird. Es liegen hier also im Sinne Duhem's falsche Gleichgewichte vor und übereinstimmend mit der Duhem'schen Theorie findet Verfasser, dafs die beiden Grenzzustände sich sowohl einander, als dem theoretischen Grenzzustande um so mehr nähern, je höher die Temperatur ist. Oberhalb etwa 325° C. fallen die drei Grenzzustände praktisch zusammen. *Lt.*

Max Bodenstein. Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff [3]). — In einer früheren Arbeit [4]) hatte Verfasser gefunden, dafs, im Widerspruch mit der Theorie, das Gleichgewicht zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff nicht unabhängig vom Druck ist. In der vorliegenden Arbeit theilt er Versuche mit, die diesen scheinbaren Widerspruch durch das Vorhandensein einer unbeachteten Fehlerquelle erklären. Die Versuche wurden — bis

[1]) Compt. rend. 124, 360—363. — [2]) Daselbst 121, 401. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 1—22. — [4]) Daselbst 13, 56.

auf einige Abweichungen — ähnlich wie früher ausgeführt, und zwar derart, daſs bekannte Mengen von Jod und Wasserstoff oder Jodwasserstoff in Glaskugeln eingeschmolzen und dann längere Zeit in den Dämpfen siedenden Schwefels oder Quecksilbers erhitzt wurden. Der Inhalt der Kugeln wurde hierauf vollständig analysirt (im Gegensatz zu früher, wo nur der Wasserstoff gemessen wurde). Es ergab sich hierbei die überraschende Thatsache, daſs regelmäſsig eine gewisse Menge Jodwasserstoff aus dem Gasgemenge verschwunden war. Als Ursache davon wurde die Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf das Glas erkannt. Diese Einwirkung wurde genauer untersucht, wobei sich herausstellte, daſs die Menge des verschwundenen Jodwasserstoffs bei gleicher Temperatur und Erhitzungsdauer pro Quadratcentimeter Glasoberfläche constant ist, daſs aber diese Constante von Glassorte zu Glassorte verschieden ist. Bombenglas und Normalglas absorbirten bedeutend weniger, als das vom Verfasser bislang verwendete gewöhnliche Biegeglas. Die älteren Versuche ergaben bei Berücksichtigung dieser Fehlerquelle eine etwas bessere Uebereinstimmung mit der Theorie. Wesentlich besser wurde indeſs die Uebereinstimmung bei den neuen Versuchen des Verfassers, wo jedesmal die verschwundene Jodwasserstoffmenge bestimmt wurde. Bei Versuchen über die *Bildung* von Jodwasserstoff aus variablen Mengen Jod und Wasserstoff ergab sich die Gleichgewichtsconstante bei 448° zu 0,0212 (Mittel aus 15 Versuchen, gröſster Werth 0,0373, kleinster 0,0158), bei 350° zu 0,0176 (Mittel aus 14 Versuchen; gröſster Werth 0,0291, kleinster 0,0127). Die groſsen Schwankungen der Constante sind dadurch bedingt, daſs sehr kleine Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung einen sehr groſsen Einfluſs auf die Constante haben. Rechnet man umgekehrt nach der Guldberg-Waage'schen Gleichung

$$K = \frac{Conc._{H_2} \cdot Conc._{J_2}}{(Conc._{JH})^2}$$

die Versuchsergebnisse aus dem Mittelwerth der Constanten aus, so ergiebt sich eine vorzügliche Uebereinstimmung. Als numerische Werthe für die Constante benutzte Verfasser bei dieser Umrechnung die Zahlen 0,01984 (bei 448°) und 0,01494 (bei 350°), wie sie sich aus sechs resp. zehn sehr sorgfältigen und ausgezeichnet übereinstimmenden Versuchen über die Zersetzung von reinem Jodwasserstoffgas ergeben. Bezüglich des Gesetzes des zeitlichen Verlaufes der Bildung resp. Zersetzung des Jodwasserstoffs corrigirt Verfasser einen Fehler, den er in seiner früheren

Abhandlung gemacht hat: da die Geschwindigkeit proportional dem Druck ist, so ist die Reaction nicht erster Ordnung, wie er annahm, sondern zweiter. Die Berücksichtigung der Absorption von Jodwasserstoff durch Glas ändert die früheren Zahlen nicht wesentlich, weil sich zufälliger Weise zwei Correctionen compensiren. Die Geschwindigkeit ist bei 448° ca. 70- bis 80 mal gröfser als bei 350°. Die Abhandlung enthält aufser diesen theoretischen Ausführungen eine Reihe von werthvollen Angaben über die Experimentaltechnik beim Arbeiten mit Gasen. *Lt.*

Max Bodenstein. Die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Lichte[1]. — Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Lichte hatte Verfasser schon früher einige Beobachtungen gemacht[2], auch von Lemoine[3]) lagen einige Untersuchungen über den gleichen Gegenstand vor. In der vorliegenden Arbeit studirt Verfasser speciell das Gesetz des Reactionsverlaufes. Er findet, dafs die Zersetzung praktisch vollständig ist, dafs also die entgegengesetzte Reaction nicht merklich auftritt. Die Versuche wurden dergestalt ausgeführt, dafs pipettenähnliche Glasgefäfse mit Jodwasserstoff von verschiedenem Druck gefüllt und darauf verschieden lange Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Die Kugeln waren in Messingrohre gesteckt, die 25 bis 300 qmm grofse Oeffnungen hatten. Dadurch konnte Verfasser die Menge des jeweilig dem Lichte ausgesetzten Gases variiren (nicht, wie Verfasser glaubt, die Lichtstärke). Die Versuche ergaben mit grofser Wahrscheinlichkeit die Thatsache, dafs die Reaction nach einer Gleichung erster Ordnung verläuft. Störend war die Erscheinung, dafs sich an den dem Lichte ausgesetzten Glasflächen Jod ausschied und die Lichtstärke in uncontrolirbarer Weise verringerte. Verfasser wiederholte daher die Versuche derart, dafs die möglichst gleichdimensionirten Röhren mit ihrem unteren Drittel in einem Blechkühler steckten, der von kaltem Wasser durchströmt war, während die oberen zwei Drittel dem directen Sonnenlichte verschieden lange Zeit ausgesetzt wurden. Die Wasserkühlung hatte den Zweck, das sich ausscheidende Jod nach dem unteren Theile des Rohres sublimiren zu lassen. Aufserdem wurde jeden Abend das etwa im oberen Theile ausgeschiedene Jod durch vorsichtiges Erwärmen nach dem unteren Theile der Röhre getrieben. Da die Versuche unter Umständen mehrere Tage dauerten, wurde die gesammte Lichtmenge an jedem Tage

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 23—33. — [2]) Daselbst 13, 56. — [3]) JB. f. 1877, S. 138.

durch die Zersetzung von JH in Controlkugeln ermittelt. Die Gesammtheit der Versuche ergiebt eine sehr gute Bestätigung der Theorie, dafs die während einer gegebenen kurzen Zeit zerfallende Menge (dx) des Jodwasserstoffs proportional (k) der noch vorhandenen Menge Jodwasserstoff ($1 - x$), dem kurzen Zeitintervall (dt) und der während dieser Zeit herrschenden jeweiligen Lichtstärke (i) ist: $dx = k.i.(1 - x).dt$. Die Constante k differirt in den einzelnen Versuchsreihen um höchstens ca. 5 Proc. vom Mittel. Die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Lichte ist also eine Reaction erster Ordnung, während der Zerfall durch Wärme eine Reaction zweiter Ordnung ist[1]). Diesen Unterschied erklärt Verfasser durch die Hypothese, dafs das Licht primär langsam Jodwasserstoffmoleküle in freie Atome spaltet (was einem monomolekularen Vorgange entsprechen würde), worauf die freien Atome des Jods resp. des Wasserstoffs sich mit sehr grofser Geschwindigkeit zu Molekülen vereinigen. *Lt.*

H. Hélier. Untersuchungen über Gasverbindungen[2]). — Nachdem die bei der Untersuchung benutzten Apparate und der Gang der Beobachtungen eingehend beschrieben sind, werden die Messungen über die Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff mitgetheilt, welche sich bei verschiedenen Drucken, Temperaturen und Concentrationen der beiden Bestandtheile mit einander verbinden. Die Schlufsfolgerungen der Arbeit sind: 1. Die Gasverbindungen sind begrenzte Erscheinungen. 2. Die Verbindung wird dadurch begrenzt, dafs die erzeugten Gase ihrer eigenen Bildung entgegenwirken. 3. Die Grenze ändert sich mit der Temperatur, dem Drucke und der Masse der betreffenden Gase. Diese Gesetze entsprechen nach dem Verfasser den Lang'schen Gesetzen in der Elektricität und dem Princip der Action und Reaction in der Mechanik. *Y.*

H. Hélier. Theorie der Verbindungen der Gase[3]). — Aus den bekannten Grundsätzen der Thermodynamik werden die Bedingungen abgeleitet, nach welchen sich Gase mit einander verbinden können, und an der Hand der Versuchsergebnisse die gefundenen theoretischen Formeln auf ihre Richtigkeit hin geprüft. Die erhaltenen Resultate, welche der Verfasser am Schlusse der Abhandlung zusammengestellt hat, sind: 1. Die Gase verbinden sich selbst bei niedrigen Temperaturen. 2. Diese Vorgänge sind irreversibel. 3. Die Reaction ist bei gegebener Temperatur und

[1]) Vgl. d. vorstehende Referat. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 10, 521—556. — [3]) Daselbst [7] 11, 78—182.

gegebenem Druck eine begrenzte und von dem Verhältnisse der wirksamen Gase abhängig. 4. Die Grenze wächst mit der Temperatur und dem Drucke. 5. Bei Verbindung ohne Condensation hängt die Grenze nicht von dem Drucke ab. 6. Bei Verbindung zweier Gase zu einem dritten neuen Gase ist die Formel für die Grenze eine Function der Temperatur des Druckes und der wirkenden Massen. 7. Die Formeln gelten zugleich für die Dissociationserscheinungen. 8. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung beweist die Anwendbarkeit der Hauptsätze der Thermodynamik auf chemische Probleme. *Y.*

James Walker und John S. Lumsden. Dissociationsspannung von Alkylammoniumhydrosulfiden[1]). — Verfasser bestimmten die Dissociationsspannungen der Hydrosulfide von Ammonium, Aethylammonium und Dimethylammonium einzeln und in Gemischen je zweier dieser Körper. Die für Gemische beobachteten Dissociationsspannungen erwiesen sich kleiner als die unter Zuhülfenahme des Massenwirkungsgesetzes aus den Zersetzungsspannungen der einzelnen Bestandtheile berechneten Werthe. Da die Verhältnisse der Zersetzungsspannungen der einzelnen Verbindungen und der Gemische sich mit der Temperatur nicht ändern, so folgt hieraus, dafs die Dissociationswärmen der untersuchten Körper gleich sind. *Br.*

A. Stschukareff[2]) hat für die „Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln" eine Formel:

$$\frac{(a - C) A}{(b - A) . C} = \frac{K'}{K},$$

abgeleitet, die auf der Voraussetzung beruht, dafs die Concentration C in dem einen Lösungsmittel in der Zeiteinheit um so mehr zunimmt, je gröfser der an der vollständigen Sättigung a fehlende Betrag $a - C$ und je gröfser die Concentration A in der anderen Flüssigkeit ist. b ist die Sättigungsconcentration des festen Stoffes in dieser; K und K' sind die Constanten der beiden Geschwindigkeitsgleichungen. Die Formel wird an Versuchen von Jakowkin und Anderen geprüft und aus zwei Concentrationsverhältnissen C und A, C' und A' die eine der Sättigungsconcentrationen b berechnet. Diese Gröfse wurde im Fall, wo der sich vertheilende Stoff mit dem einen der Lösungsmittel in allen Verhältnissen mischbar war, nicht gleich ∞, sondern gleich dem

[1]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 175, S. 48; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 637. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 604—614.

Volumgewicht dieses Stoffes gefunden. Auf den Satz von der Constanz der Theilungscoëfficienten, $\frac{C}{A} = const.$, führt die Formel nur bei $K = K'$ und bei sehr kleinen Beträgen von C und A. *St.*

A. Jakowkin[1]) wandte sich gegen die Formel von Stschukareff, da sie den thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen widerspricht und die Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes in den Lösungsmitteln nicht enthält. Er wies darauf hin, dafs in den Geschwindigkeitsgleichungen nicht die Sättigung, sondern die Concentrationen beim Vertheilungsgleichgewicht als Grenzen, denen der Procefs zustrebt, einzuführen wären. *St.*

W. Nernst. Ueber das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und *elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen*[2]). — 1. *Chemisches Gleichgewicht.* Ist Metallgemisch und Lösung im Gleichgewicht, so ist die zu gewinnende Arbeit $= 0$, wenn gleichzeitig eine kleine Menge des Metalles (1) ausgefällt und eine äquivalente von (2) in Lösung geht, also bei homogenen Metallgemischen (ohne eine Contactkraft zwischen den Metallen):

$$F_1 - \frac{RT}{n_1} ln \frac{P_1}{p_1} - F_2 + \frac{RT}{n_2} ln \frac{P_2}{p_2} = 0,$$

wo F die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, n die Valenz des Metalles, P seinen Lösungsdruck, p den osmotischen Druck der Ionen, R die Gasconstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Die Indices 1 und 2 beziehen diese Gröfsen auf die Componente (1) resp. (2) des Metallgemisches. Da kein Strom fliefst, ist $F_1 = F_2$, also auch

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}},$$

woraus sich die von Ogg (S. 327) gefundene Gesetzmäfsigkeit für das Gleichgewicht zwischen $HgNO_3$-, $AgNO_3$-Lösung und Silberamalgam ergiebt. 2. Die *elektromotorische Wirksamkeit* berechnet sich aus der Arbeit, die Elektricitätsmenge 1 aus der Elektrode (Metallgemisch) in die Lösung zu transportiren, also wenn ν Thle. (1) und $(1 - \nu)$ Thle. (2) dabei in Lösung gehen, zu

$$F = \nu \frac{RT}{n_1} ln \frac{P_1}{p_1} + (1 - \nu) \frac{RT}{n_2} ln \frac{P_2}{p_2}.$$

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, I, 828—829. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 539.

Nach dem unter 1. Gezeigten folgt aber die Gleichheit der Factoren von ν und $(1 - \nu)$, also:

$$F = \frac{RT}{n_1} ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} ln \frac{P_2}{p_2},$$

demnach ist bei Gleichgewicht zwischen Lösung und Elektrode die Gröfse ν unwesentlich. 3. Bei der *elektrolytischen Abscheidung und Auflösung* ist jedoch ν als das Verhältnifs von (1) zu (2) von wesentlichem Interesse. Da wegen der Reversibilität der elektrochemischen Processe das Gleichgewicht an der Grenzschicht von Elektrode und Lösung erhalten bleiben mufs, so ist offenbar bei endlichen Stromdichten die Diffusion in Lösung wie in der (z. B. Amalgam-)Elektrode mafsgebend, bei unendlich kleiner Stromdichte gilt die Gleichung:

$$\partial \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} \sqrt[n_2]{\frac{p_2}{P_2}} = 0,$$

die zur Ermittelung von ν dienen mufs. Z. B. gilt für die Abscheidung zweier äquivalenter Metalle, die als mechanisches Gemenge (also nicht homogen) ausfallen, da P_1 und P_2 constant, $\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2}$ = constant und $\nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$, $(1 - \nu) = \frac{P_2}{P_1 + P_2}$; sie fallen also im Verhältnifs ihrer Ionenconcentration aus. *Ab.*

A. Ogg. Ueber das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten[1]). — Beim Zusammenbringen von Quecksilber mit Silbernitratlösung oder von Silberamalgam mit Mercuronitratlösung mufs sich ein Gleichgewicht zwischen der Silberconcentration in beiden Phasen herstellen, also etwas Silber aus der Lösung in das Quecksilber oder aus dem Amalgam in die Lösung übergehen, nach folgender umkehrbarer Reactionsgleichung:

$$Hg + AgNO_3 \rightleftarrows Ag + HgNO_3 \quad \text{oder} \quad Hg + \overset{+}{Ag} \rightleftarrows \overset{+}{Hg} + Ag.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergiebt sich dann die Gleichung:

$$\frac{a}{b} = Kc,$$

worin K die Gleichgewichtsconstante, a die Menge des Silbers, b die des Quecksilbers in der Lösung, c die des Silbers im Amalgam bedeutet, d. h. das Verhältnifs von Silber zu Quecksilber in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 536.

der *Lösung* mufs dem im *Amalgam* (in welchem die Quecksilberconcentration als constant gelten darf) proportional sein. Es wurde zur Prüfung dieses 1 ccm Quecksilber mit 30 ccm einer Lösung geschüttelt, die in wechselnden Verhältnissen aus äquivalenten Lösungen von Silber- und Mercuronitrat bestand und nach Herstellung des Gleichgewichtes das in der Lösung noch verbliebene Silber bestimmt, wobei sich obiges Gesetz gut bestätigt fand. Bei Ueberschreiten einer gewissen Grenze von anzuwendender Silberlösung blieb die Silbermenge in der wässerigen Phase im Gleichgewichtszustande constant, da in Folge Abscheidung festen Amalgams auch die Silberconcentration des Amalgams constant wird. Es ergab sich, dafs bei Zimmertemperatur 1 ccm Quecksilber etwa 0,01 g Silber lösen kann. Versuche bei 82° ergaben folgende Tabelle:

Ag Cl in Lösung a	Hg Cl in Lösung b	Ag im Amalgam c	aus K berechnet c	$K = \frac{a}{b\,c}$
0,0259	2,4288	0,0067	0,0044	1,59 ?
0,0577	2,3505	0,0091	0,0080	2,69
0,0871	2,2767	0,0133	0,0124	2,87
0,1171	2,1999	0,0162	0,0190	3,28
0,1443	2,1207	0,0227	0,0220	2,99
0,1720	2,0606	0,0281	0,0271	2,97
0,1999	1,9874	0,0333	0,0326	3,01
0,2298	1,9123	0,0370	0,0390	3,24
0,2587	1,8390	0,0415	0,0456	3,39
0,2851	1,7797	0,0479	0,0520	3,31

Bei der Schwierigkeit der Bestimmungen kann die Constanz von K befriedigen, den Abweichungen der dritten und vierten Columne entsprechen Analysenfehler von der Gröfsenordnung 1 mg. Aus den Bestimmungen:

Temperatur	Ag Cl in Lösung	Hg Cl in Lösung	Amalgam
15°	0,0192	1,823	Gesättigt
53°	0,0903	1,591	Gesättigt
90°	0,3000	1,247	Gesättigt

lassen sich für verschiedene Temperaturen T die K-Werthe berechnen und aus diesen nach der van't Hoff'schen Gleichung:

$$q = \frac{4{,}56 \log \frac{K_2}{K_1} T_1 T_2}{T_1 - T_2} \text{ g-cal.}$$

die Reactionswärme q berechnen:

$\log \frac{K_2}{K_1}$	$T_2 - T_1$	q	$q - 5700$
1,357	75	8625	2925
0,732	38	8249	2549
0,637	37	9144	3444

da $(HgNO_3Aq) - (AgNO_3Aq) = 5700$ g-cal., so ist $q - 5700$ die Bildungswärme des Silberamalgams. *Ab.*

Bohdan Szyszkowski. Ueber die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Constitution derselben[1]. — Aus den nach der Ostwald'schen Methode gemessenen Leitfähigkeiten wurden vom Verfasser die Affinitätsconstanten folgender Säuren berechnet:

I. β-Oxysäuren:

a) *secundäre:*

	K
Trimethyläthylenmilchsäure	≧ 0,0022
Dimethyläthylenmilchsäure	0,00150
Dimethylisopropyläthylenmilchsäure	0,00220
Dimethylisobutyläthylenmilchsäure	0,00147
Dimethylhexyläthylenmilchsäure	0,0019
Dimethylphenyläthylenmilchsäure	0,00453
Aethylphenylmilchsäure	0,00308
Methylphenyläthylenmilchsäure	0,00347
Isopropylphenyläthylenmilchsäure	0,00570

b) *tertiäre:*

Diäthyläthylenmilchsäure	0,00303
Trimethyläthylenmilchsäure	≧ 0,0036
Tetramethyläthylenmilchsäure	0,00435

II. α-Oxysäuren:

Diisopropylglycolsäure	0,0127

III. Zweibasische Oxysäuren:

$\alpha\alpha$-Dimethyl-β-Oxyglutarsäure	0,0108
$\alpha\alpha$-Dimethyl-β-Oxyacetylglutarsäure	0,0200

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 173—188.

IV. Zweibasische Säuren:	K
$\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure, Schmelzp. 140 bis 141°	0,0058
$\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure, Schmelzp. 127 bis 128°	0,00520
V. Ungesättigte Säuren:	
Trimethylakrylsäure	0,0039
Dimethylglutaconsäure	0,0129

Der Verfasser giebt sodann eine Zusammenstellung von Affinitätsconstanten mehrerer gesättigter Säuren, Säuren mit doppelter und mit dreifacher Bindung und discutirt den Einfluſs, den einerseits mehrfache Bindungen, andererseits Substitution von Wasserstoff durch Kohlenstoffwasserstoffradicale auf die Gröſse der Affinitätsconstanten ausüben. In Bezug auf ersteren Einfluſs ergiebt sich, daſs im Mittel Säuren mit doppelter Bindung eine doppelt so groſse Affinitätsconstante besitzen, wie die entsprechenden gesättigten Säuren; die Constante von Säuren mit dreifacher Bindung ist etwa 170- bis 260 mal so groſs. Der Verfasser versucht diese Thatsachen in der Weise zu erklären, daſs er annimmt, der Kohlenstoff sei elektronegativ, und es sei die Affinitätsconstante einer Säure um so gröſser, je näher einander in ihr elektronegative Gruppen oder Elemente stehen; zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome sind einander näher als zwei einfach gebundene; noch mehr benachbart müssen dreifach gebundene Kohlenstoffatome sein. Damit steht auch im Einklang, daſs die dreifache Bindung schwächer ist als die doppelte, die doppelte schwächer als die einfache, denn die elektrisch geladenen Kohlenstoffatome werden sich nach dem Coulomb'schen Gesetze im ersteren Fall am stärksten, im letzteren am schwächsten abstoſsen. Was den Einfluſs organischer Radicale auf die Affinitätsconstanten von Säuren anbelangt, so läſst sich im Allgemeinen der Schluſs ziehen, daſs die Methylgruppe elektronegativer ist sowohl wie Wasserstoff, wie auch die anderen Alkyle. Tertiäre Oxysäuren besitzen im Durchschnitt eine zweimal so groſse Affinitätsconstante, wie secundäre Oxysäuren. Radicale mit der Isostructur sind elektronegativer, als solche mit normaler Structur. *Br.*

Ad. Blümcke. Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen [1]. — Der Verfasser hat seine Untersuchungen über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen fortgesetzt und gefunden, daſs zahlreiche Salze in den labilen flüssigen Mischungen von unterschwefligsaurem und essigsaurem Natron

[1] Zeitschr. physik. Chem. 20, 586—592.

löslich sind. Aufser Kali- und Natronsalpeter sind dies Chlor-, Brom- und Jodnatrium, Chlor-, Brom- und Jodkalium, saures Natriumphosphat, gelbes und rothes Blutlaugensalz, Baryumplatincyanür, Kobaltchlorür, Jodblei und Kaliumbichromat. Uebrigens besitzt auch krystallisirtes Chlorcalcium [$CaCl_2 + 6H_2O$] die Eigenschaft, im unterkühlten Zustande andere Salze lösen zu können. Das Verhalten dieser labilen Lösungen zeigt bisher keine Abweichungen von stabilen Lösungen. Die Salze lösen sich in der Wärme stärker als in der Kälte u. s. w. In Betreff der labilen flüssigen Gemenge von Natriumacetat und -thiosulfat hat der Verfasser entgegen seinen früheren Befunden festgestellt, dafs die unterkühlten Gemenge bei Gegenwart einer der festen Componenten existenzfähig sind, wenn Vorsichtsmafsregeln getroffen werden, alle rauhen Ecken und Kanten zu vermeiden. [Die eingebrachten Krystalle sollen entweder in wässeriger Lösung gelegen haben oder in das warme Gemenge eingebracht werden, um erst oberflächlich anzuschmelzen.] *Bs.*

S. F. Taylor. Mass Law Studies I[1]). — Zu Gemengen von 5 ccm Alkohol mit wechselnden Mengen Benzol wurde Wasser bis zum Eintritt der Trübung zugesetzt; ferner zu 5 ccm Alkohol mit wechselnden Mengen Wasser wurde Benzol bis zur Sättigung zugefügt. Es ergab sich, dafs um so mehr Wasser resp. Benzol zugesetzt werden kann, je weniger Benzol resp. Wasser dem Alkohol zugesetzt war. Diese Beziehung läfst sich durch die Formel $x^{1,85} . y = C$ quantitativ ausdrücken. Hierin bedeutet x die Anzahl der Cubikcentimeter Wasser, welche zur Trübung eines Gemenges von y ccm Benzol mit 5 ccm Alkohol erforderlich sind. Der Exponent von x (1,85) ist für die drei Temperaturen, bei denen die Versuche vorgenommen wurden, constant, dagegen ändert sich C und zwar beträgt sein Werth bei 20° C. 5,96, bei 25° C. 6,49 und bei 35° C. 7,76. *Lt.*

S. F. Taylor. Mass Law Studies II[2]). — In der ersten Arbeit hatte Verfasser gefunden, dafs man die Beziehung zwischen der Anzahl Cubikcentimeter Wasser (x) und Benzol (y), welche in den beiden Schichten eines Wasser-Benzol-Alkoholgemenges auf 5 ccm Alkohol bei 25° kommen, durch die Formel $x^{1,85} . y = 6,49$ ausdrücken kann. Verfasser versucht jetzt eine theoretische Begründung dieser Formel auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zu geben, wonach „die Stärke der chemischen Wirkung proportional der Concentration des wirkenden Stoffes ist“, und zieht ferner die

[1]) J. physic. Chem. 1, 301—303. — [2]) Daselbst, S. 461—473.

Consequenzen, welche sich aus der oben erwähnten Formel ergeben. Die Versuche wurden auf sechs möglichst verschieden zusammengesetzte Mischungen ausgedehnt, wobei die Analyse der Schichten durch Bestimmung des Brechungsexponenten gemacht wurde. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Messungen in Cubikcentimeter von Benzol, Wasser und Alkohol in 10 ccm der homogenen Mischung, wenn keine Volumconcentration eintritt:

Obere Schicht			Untere Schicht		
C_6H_6	H_2O	C_2H_6O	C_6H_6	H_2O	C_2H_6O
5,72	0,60	3,48	4,37	1,07	4,56
6,43	0,48	3,09	3,54	1,41	5,05
7,40	0,29	2,31	2,04	2,27	5,69
8,13	0,17	1.70	1,08	3,22	5,70
8,65	0,10	1,25	0,59	4,06	5,35
8,05	0,06	0,89	0,28	4,99	4,73

Es ist bemerkenswerth, dafs die Menge des Alkohols in der unteren Schicht durch ein Maximum geht. Aus der oben erwähnten Beziehung zwischen Benzol und Wasser in jeder Schicht leitet Verfasser eine analoge Beziehung zwischen den Mengen des Benzols, sowie des Alkohols in beiden Schichten ab. *Lt.*

A. Ditte. Löslichkeitsbeeinflussung der Alkalisalze durch Zusatz ihrer freien Basen[1]). — Dafs die Löslichkeit eines Salzes herabgesetzt wird durch Zusatz anderer Verbindungen, die gleiche Ionen enthalten, ist eine seit lange bekannte und auch quantitativ berechenbare Erscheinung. Ditte theilt mit, dafs er diesbezügliche Beobachtungen gemacht habe, und zwar an dem Falle der Alkalihaloide. Er fand, wie zu erwarten war, dafs die Gegenwart des Alkalis stets die Löslichkeit der Salze vermindert und zwar zumeist in durchaus regelmäfsiger Weise. In den Fällen, wo die Salze als Hydrate gelöst sind (NaBr, NaJ, KFl), zeigt die Löslichkeitscurve einen etwas abweichenden Verlauf, den Ditte auf den Zerfall des Hydrats zurückführt. Eine Prüfung der erhaltenen Zahlen auf Grund der leicht ausführbaren theoretischen Berechnung fehlt leider, ebenso wie jeder Hinweis darauf, dafs der gegenwärtige Stand der Lösungstheorie eine Vorausberechnung der Erscheinungen möglich macht. *R.*

A. Ditte. Ueber die Löslichkeitsbeeinflussung der Alkali-

[1]) Compt. rend. 124, 29—32.

haloidsalze durch die in ihnen enthaltenen freien Basen oder Säuren [1]). — In der vorliegenden Abhandlung wiederholt und erweitert Ditte die Resultate, die er bei früheren Untersuchungen einzelner Fälle erhalten hatte. Der erste Theil der Arbeit umfaſst die Einwirkung eines Säurezusatzes auf die Löslichkeit der Salze, der zweite Theil den Einfluſs der freien Basen. Die untersuchten Salze waren das Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid des Natriums und Kaliums. In allen Fällen war zu bemerken, daſs bei steigendem Säure- oder Alkalizusatz die Löslichkeit des Salzes stark abnimmt. Wenn in den alkalischen Lösungen das betreffende Salz unter den Versuchsbedingungen kein Hydrat bildet, so ist die Abnahme der Löslichkeit stetig und regelmäſsig und wird durch einen einzigen, nahezu geradlinig verlaufenden Curvenzug dargestellt. Dieser Fall liegt z. B. beim Kalium- und Natriumchlorid, beim Kaliumbromid und Kaliumjodid vor. Ist aber ein Hydrat existenzfähig, wie beim Natriumbromid, Natriumjodid und Kaliumfluorid, so besteht die Curve aus zwei Zweigen, deren einer dem Hydrat, deren anderer dem Anhydrid entspricht. In der Nähe ihres Verbindungspunktes, d. h. in dem Intervall, wo Hydrat und Anhydrid neben einander bestehen können, ist die Löslichkeitsbeeinflussung nur sehr geringfügig. Der gesammte Curvenzug bietet aber auch hier den gleichen Typus wie im ersten Falle dar: fortdauernde Abnahme der Löslichkeit bei Vermehrung des Gehaltes an freiem Alkali. Wesentlich anders ist das Bild der Curven, welche den Einfluſs eines Säurezusatzes darstellen. Hier wird die Löslichkeit zunächst ebenfalls herabgesetzt, dann aber nimmt dieselbe nach Ueberschreitung eines Minimums mehr oder weniger deutlich wieder zu. Das Ansteigen hat seinen Grund offenbar in der Bildung einer Verbindung zwischen Salz und Säure, also eines sauren Salzes. Besonders ausgeprägt sind diese Erscheinungen beim Kaliumfluorid, weniger beim Natriumfluorid. Die anderen Salze zeigen nur schwache Erhebungen der Curve jenseits des Minimums, so z. B. Kaliumchlorid, Kaliumjodid und Natriumbromid; bei manchen, wie beim Natriumchlorid und Natriumjodid, sind die aufsteigenden Aeste gar nicht vorhanden, so daſs also hier keine Bildung saurer Salze möglich zu sein scheint. Die eigenthümlichen Knicke im ersten, fallenden, Curvenaste, die Ditte bei den Alkalicurven mit der Hydratbildung in Verbindung bringt, sind hier nirgends zu bemerken. Besonders ist auch hervorzuheben, daſs ein ähnliches Wiederansteigen der

[1]) Ann. chim. phys. [7] 10, 556—574.

Löslichkeit beim Zusatz freien Alkalis in keinem Falle auch nur andeutungsweise vorhanden war. Die Bildung von basischen Salzen ist demnach nicht in mefsbarer Menge eingetreten. *R.*

H. Ley. Ueber die hydrolytische Dissociation [1]). — Ley theilt die bisher bei einer Untersuchung der hydrolytischen Dissociation anorganischer Salze erhaltenen Resultate mit, die später vervollständigt werden sollen. Zur Messung der Hydrolyse wurde die invertirende Wirkung der durch den Procefs abgespaltenen H-Ionen auf Rohrzucker benutzt, und zwar arbeitete Ley wegen der meist nur geringen Zahl der H-Ionen durchweg bei 100°. In einigen Fällen, wo dies Verfahren nicht ausführbar war, z. B. beim Quecksilberchlorid, das durch Rohrzucker reducirt wird, kamen andere Methoden zur Anwendung. Die Salze des Aluminiums zeigten sehr starken hydrolytischen Zerfall, das Chlorid war z. B. in einer Lösung, die $^1/_{512}$ g-Aequivalent pro Liter enthielt, zu 41,8 Proc. gespalten. Die Dissociation des Sulfats war geringer. Weiter wurden noch Bleichlorid, Kupferchlorid, Zinksulfat untersucht. Das letztere ist zwar nur sehr wenig hydrolysirt (0,03 Proc. bei $v = 16$), doch zeigt es in wässeriger Lösung immer noch deutlich saure Reaction. Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids wurde (annähernd) aus den Leitfähigkeiten der Lösungen berechnet, weil die Inversionsmethode hier, wie schon erwähnt, versagte. Der Zerfall betrug demnach höchstens 1,64 Proc. bei der Verdünnung $v = 256$, also immerhin sehr wenig. Ley zog auch den Einflufs zugesetzter Neutralsalze in Betracht, der sich aus den bekannten Gesetzen der Dissociation vollständig voraussagen läfst. Die Hydrolyse des Aluminiumchlorids z. B. ging durch den Zusatz von Chlorkalium erheblich zurück, wie zu erwarten war. Einige andere Erscheinungen dürften mit diesem Zurückdrängungsvorgange in naher Beziehung stehen. So die Thatsache, dafs eine an sich sauer reagirende Sublimatlösung durch einen Zusatz von Chlornatrium neutral wird, was bis jetzt durch die Bildung eines Doppelsalzes erklärt wurde. Ebenso verliert eine Bleichloridlösung ihre gegen Lackmus deutlich saure Reaction, wenn sie mit Chlorkalium oder Chlornatrium versetzt wird. Ley beabsichtigt, diese Verhältnisse noch eingehender zu studiren. *R.*

H. Ley. Beiträge zur Constitution der Salzlösungen [2]). — Eine bei gewöhnlicher Temperatur grüne Lösung von Kupferchlorid nimmt bei genügender Verdünnung oder auch beim Abkühlen eine deutlich blaue Färbung an. Gewöhnlich wurde zur Erklärung

[1]) Ber. 30, 2192—2196. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 77—84.

dieser Thatsache bisher die Hypothese aufgestellt, dafs die grüne concentrirte oder erwärmte Lösung das im festen Zustande wohl bekannte grüne Hydrat, $CuCl_2 . 2 H_2O$, die verdünnte oder abgekühlte Lösung dagegen ein blaues Hydrat, $CuCl_2 . 3 H_2O$, enthalten sollte. Ley weist die Unhaltbarkeit dieser Annahme zunächst daraus nach, dafs das Hydrat $CuCl_2 . 2 H_2O$ gar nicht grün, sondern ausgesprochen himmelblau aussieht und nur ganz wenig ins Grün hinüberspielt, jedenfalls aber im Farbenton von der grünen Lösung durchaus verschieden ist. Gröfsere Wahrscheinlichkeit besitzt die von Ostwald und Anderen vertretene Erklärungsweise, wonach die Farbänderung der Lösungen mit einer Aenderung des Dissociationsgrades zusammenhängt. Ley versuchte diese Anschauung durch Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen näher zu prüfen. Es zeigte sich, dafs die Aenderung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur durch eine vollkommen stetige Curve dargestellt wird, die keinerlei Knicke zeigt, wie dies bei der Umwandlung eines Hydrates in ein anderes unumgänglich nothwendig wäre. Im Anschlufs hieran untersuchte Ley das Verhalten des Kupferchlorids in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Die Lösung in Alkohol ist rein grün. Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode bestimmt und war in verdünnten Lösungen normal, in concentrirteren ein wenig zu grofs, was auf eine Bildung von Doppelmolekülen hinweist. Noch ausgesprochener war letztere in einer Lösung des Kupferchlorids in Aceton, deren Farbe gelbgrün bis gelb erschien. Eine ganz geringe elektrolytische Dissociation konnte übrigens durch Leitfähigkeitsmessungen sowohl im Alkohol wie im Aceton nachgewiesen werden. Die Lösung in Pyridin war blau. Trotzdem scheinen aber hier keine Kupferionen vorhanden zu sein, da die Lösung fast nichtleitend war. Es dürfte sich vielmehr eine Verbindung zwischen $CuCl_2$ und Pyridin bilden, die blau gefärbt ist. *R.*

U. Antony. Sui coefficienti di affinità degli acidi dedotti dalle decompositione idrolitiche [1]). — Seine früheren Untersuchungen über die Dissociation des Eisenchlorids in wässeriger Lösung (vgl. JB. f. 1896, S. 560 u. 568) hat der Verfasser auch auf das Eisennitrat und -sulfat ausgedehnt. Es zeigt sich, dafs, während Eisenchlorid zur vollständigen Hydrolyse 120000 Thle. Wasser braucht, Eisennitrat durch 80000 und Ferrisulfat durch 60000 Thle. völlig hydrolysirt wird. Auf die Säurereste umgerechnet, macht dies

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 5, 197—199.

für Cl 6480000, für NO_3 6430000, für $\frac{SO_4}{2}$ 3980000 Thle. Wasser — Zahlen, die mit den Aciditätszahlen der Säuren von Thomsen und Affinitätscoëfficienten von Guldberg und Waage gut übereinstimmen. *Br.*

Guinchaut. Lois de décomposition des sels par l'eau [1]). — Der Verfasser versucht auf experimentellem Wege die Frage zu entscheiden, in welchem Zustande ein basisches Salz einer schwachen Base, welches zufolge Hydrolyse aus der wässerigen Lösung des neutralen Salzes dieser Base ausfällt (wie dies z. B. bei den Mercurisalzen der Fall ist), von Säuren gelöst wird; nach Ditte enthält eine solche saure Lösung bei geringen Säureconcentrationen (so lange noch eine merkliche Spaltung des neutralen Salzes in Säure und basisches Salz stattfindet) basisches Salz und freie Säure, und erst bei gröfseren Säureconcentrationen (bei welchen keine Zerlegung des neutralen Salzes mehr stattfindet), neutrales Salz und freie Säure; nach Le Chatelier dagegen ist bei allen Concentrationen der Säure nur neutrales, kein basisches Salz in Lösung. Zur Entscheidung der Frage untersuchte der Verfasser die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen des basischen Quecksilbersulfats $HgSO_4 . 2HgO$ einerseits und des neutralen Mercurisulfats andererseits in Schwefelsäurelösungen verschiedener Concentration; beim ersteren Salz zeigte sich, dafs die Gefrierpunktserniedrigung immer kleiner als bei der Säure selbst ist, was zu dem Schlufs führt, dafs das basische Salz unter Bindung eines Theiles der Schwefelsäure in neutrales Salz übergeht; beim neutralen Salz war in Uebereinstimmung hiermit die Gefrierpunktserniedrigung nicht so grofs, wie sie bei einem Zerfall des Salzes in freie Säure und basisches Salz zu erwarten gewesen wäre. Dies führt den Verfasser zu dem Schlufs, dafs die schwefelsaure Lösung des basischen Sulfats nur neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure enthält. *Br.*

H. C. Jones und E. Mackay. Ein Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen einiger *Alaune* [2]). — Zum Entscheid über die Frage, wie die Alaune in ihren wässerigen Lösungen verschiedener Concentration constituirt sind, bestimmen Verfasser zunächst die Leitfähigkeiten der die Alaune zusammensetzenden Einzelsalze, sowie die der Alaune selbst, nämlich der Sulfate von K, Na, NH_4 einerseits und Al, Cr, Fe andererseits. Von den

[1]) Bull. soc. chim. 15, 555—560. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 83; nach Zeitschr. Elektrochem. 4, 235.

Tabellen seien folgende mitgetheilt (v = Verdünnung in Litern pro Mol., μ_v = molekulare Leitfähigkeit):

Kaliumalaun.

v	μ_v K_2SO_4	μ_v $Al_2(SO_4)_3$	Mittel	μ_v Alaun	Differenz geg. d. Mittel
5	172,7	108,0	140,3	133,9	— 4,5 Proc.
8	183,3	124,2	153,7	149,2	— 3,0
20	205,1	158,1	181,6	178,3	— 1,7
40	220,3	185,7	203,0	202,5	— 0,2
200	252,4	290,4	271,4	269,0	— 0,8
400	262,2	342,6	302,4	305,2	+ 0,9

Kaliumchromalaun.

v	μ_v K_2SO_4	μ_v $Cr_2(SO_4)_3$	Mittel	μ_v Alaun	Differenz geg. d. Mittel
10	187,0	139,0	163,0	147,9	— 9,2 Proc.
20	205,1	162,7	183,9	170,4	— 7,3
40	220,3	190,7	205,5	195,2	— 5,0
200	252,4	288,2	270,3	266,6	— 1,3
400	262,2	346,5	304,3	305,5	+ 0,4
2000	276,5	558,2	417,3	418,7	+ 0,3
4000	281,9	671,2	476,5	472,0	— 0,9

Da das Mittel der Leitfähigkeiten der Einzelsalze in ihrem Gemisch sich offenbar dann ergeben mufs, wenn dieselben unabhängig von einander in der Lösung existiren, so geht aus den mitgetheilten ebenso wie den übrigen hervor, dafs die Alaune bereits bei mäfsigen Verdünnungen in Lösung nicht mehr als Doppelsalze existiren. Bei den höheren Concentrationen, wo die Leitfähigkeiten kleiner als das Mittel der Componenten sind, ist die Dissociation beider Salze in Folge des SO_4-Ions zurückgedrängt. Deshalb ist auch hier der Zerfall in die Einzelsalze, wenn auch vielleicht nicht total, so doch als zum gröfsten Theil vorhanden anzunehmen. Zu den gleichen Schlüssen führen Gefrierpunktsbestimmungen, die Verfasser in umfangreichen Tabellen ebenfalls mittheilen. *Ab.*

Arthur Zaitschek. Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure [1]. — Die Arbeit ist

[1] Zeitschr. physik. Chem. 24, 1—12.

zur Lösung der Schwefelsäurehydratfrage unternommen und gelangt zu folgenden Schlüssen. Das Guldberg-Waage'sche Gesetz gilt für die Reaction zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure nur so lange, als die Alkoholconcentration gröfser ist als die Schwefelsäureconcentration. Schwefelsäure bildet mit Wasser zwei Hydrate, das Dihydrat und das Trihydrat. Ersteres geht durch Wasseraufnahme in das zweite über, letzteres erleidet bei weiterer Verdünnung keine Aenderung mehr. Aethylschwefelsäure und Aethylalkohol bilden keine Hydrate. *Bs.*

Reactionsgeschwindigkeit.

P. Duhem. Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik. II. Die Umwandlungen des Schwefels [1]. — Verfasser entwickelt weiter seine früheren thermodynamischen Betrachtungen (Zeitschr. physik. Chem. 22, 545) und wendet dann seine Theorie auf die bleibenden Aenderungen an, die der Schwefel beim Erhitzen erleidet. Experimentell sind diese Aenderungen von Gernez untersucht worden, welcher fand, dafs der Erstarrungspunkt des geschmolzenen Schwefels nicht constant sei, sondern von den Temperaturen abhängt, denen man den geschmolzenen Schwefel ausgesetzt hat; der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dafs je nach der Temperatur sich im Schwefel wechselnde Mengen der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification bilden und die erstarrende Masse dann ein Gemisch der löslichen und unlöslichen Modification darstellt. An der Hand seiner Theorie erörtert nun der Verfasser den Einflufs der Temperatur, bis zu welcher die Schmelze erhitzt wurde, der Dauer der Erhitzung und der Dauer der Ueberkaltung, auf die Concentration der löslichen Modification, d. h. ihr Verhältnifs zur Gesammtmenge des Schwefels, und auf die Erstarrungstemperatur des Gesammtschwefels. In derselben Weise wird dann die Umwandlung des monoklinen Schwefels in rhombischen und umgekehrt untersucht. Auch die Temperatur dieser Umwandlung und ihre Geschwindigkeit sind nicht immer dieselben, sondern hängen von vielen Umständen ab, so z. B. von der Temperatur, bei welcher die sich umwandelnde Modification aus der überkalteten Masse sich gebildet hat. Monokliner Schwefel bildet, wenn er längere Zeit unterhalb der Umwandlungstemperatur geblieben ist, eine neue Schwefelart. Die theoretischen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 193—266.

Schluſsfolgerungen des Verfassers stimmen mit den Beobachtungen von Gernez überein. *Br.*

P. Duhem. Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik. III. Allgemeine Theorie der dauernden Aenderungen [1]. — Nachdem in früheren Abhandlungen (Zeitschr. physik. Chem. 22, 545 u. vorst. Ref.) einzeln der Wechsel der Temperatur und der äuſseren Bedingungen vom Verfasser discutirt worden ist, untersucht er nunmehr dauernde Aenderungen bei gleichzeitigem Wechsel der Temperatur und der äuſseren Bedingungen. Seine Ausführungen sind im Auszug nicht wiederzugeben. *Br.*

A. Bogojawlensky und G. Tammann. Ueber den Einfluſs des Druckes auf die Reactionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen [2]. — Verfasser zeigen, daſs genau so, wie die Leitfähigkeit schwacher Säuren durch Drucksteigerung mehr als die von starken Säuren beeinfluſst wird (Zeitschr. physik. Chem. 17, 725), auch deren katalytische Beeinflussung von Reactionen dieselben Unterschiede aufweist. Bei einer Druckerhöhung von 500 Atm. war der katalytische Einfluſs von Essigsäure auf die Verseifung von Methylacetat um 14 Proc. gegen den von Salzsäure gestiegen (der Einfluſs des Druckes auf die Veränderung der activen Menge des Esters fiel bei Anwendung gleicher Concentrationen des Esters auſser Betracht). Der theoretisch berechnete Unterschied beträgt 9 Proc. Das Gleiche wurde für Kalilauge und Ammoniak nachgewiesen. Daraus folgt, daſs bei genügend hohem Drucke, wenn man die bei niedrigen Drucken gefundenen Ergebnisse ohne Weiteres auf sehr hohe Drucke extrapoliren könnte, alle Säuren und Basen gleich stark werden müssen. Theoretisch berechnet sich dieser Druck zu 50000 Atm. *Br.*

Victor Rothmund. Ueber den Einfluſs des Druckes auf die Reactionsgeschwindigkeit [3]. — Röntgen [4] hat beobachtet, daſs die Zuckerinversion unter dem Einfluſs eines Druckes von 500 Atm. langsamer vor sich geht, als unter gewöhnlichem Druck. Diese merkwürdige Beziehung zwischen Druck und Reactionsgeschwindigkeit wurde von Rothmund neuerdings geprüft, und zwar sowohl an der Zuckerinversion, als auch an der Verseifung von Estern unter dem Einfluſs von Säuren. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daſs sich die mit den Reactionsmischungen beschickten weiten Röhren, die unten durch Quecksilber abgeschlossen waren, in Eisencylindern befanden, in denen durch

[1] Zeitschr. physik. Chem. 23, 497—541. — [2] Daselbst, S. 13—23. — [3] Daselbst 20, 168. — [4] Ann. Phys. 45, 98.

Einpumpen von Wasser der erforderliche Druck hervorgerufen wurde. Die Eisencylinder standen zum Zweck, die Temperatur constant zu erhalten, in grofsen Wasserbädern. Gleichzeitig mit der unter erhöhtem Druck verlaufenden Reaction wurde ein Parallelversuch bei Atmosphärendruck ausgeführt. Das Fortschreiten der Zuckerinversion wurde durch Polarisiren, das der Esterverseifung durch Titration gemessen. — Das Verhältnifs der Geschwindigkeitsconstanten der unter erhöhtem Druck ausgeführten Reihen zu den Constanten bei gewöhnlichem Druck wird mit h bezeichnet. h wurde bei Anwendung einer 20proc. Rohrzuckerlösung und von Normalsalzsäure bei 250 Atm. Druck zu 0,978, bei 500 Atm. zu 0,938 und 0,949 gefunden. Die Reactionsgeschwindigkeit wird demnach, wie schon Röntgen gefunden, durch Erhöhung des Druckes vermindert, und zwar um etwa 1 Proc. für 100 Atm. — Bei den Versuchen über Esterverseifung unter Druck wurde im Gegentheil eine Vergröfserung der Geschwindigkeit beobachtet. Für eine 5proc. *Methylacetat*lösung, die mit normaler Salzsäure verseift wurde, ergab sich bei 500 Atm. h zu 1,240. — Beim Arbeiten mit *Aethylacetat* unter denselben Bedingungen wurden bei verschiedenen Drucken (p) die folgenden Werthe für h gefunden:

p	h beob.	h ber.$_1$	h ber.$_2$
100 . . .	1,028	1,037	1,035
200 . . .	1,071	1,074	1,072
300 . . .	1,110	(1,110)	(1,110)
400 . . .	1,163	1,147	1,149
500 . . .	1,196	1,184	1,190

Die Werthe für h wachsen annähernd linear mit dem Druck. Die unter h ber.$_1$ angeführten Zahlen sind nach der linearen Formel $h = 1 + b_1 p$ berechnet, die unter h ber.$_2$ stehenden, die sich den beobachteten noch besser anschliefsen, hingegen nach der Formel $log\, h = b_2 p$. b_1 und b_2 sind aus dem Werth für 300 Atm. berechnet und entsprechen 0,000368, resp. 0,000151. — Zwei Versuchsreihen mit Rohrzucker und mit Aethylacetat wurden unter Zusatz von norm. *Chlorkalium* und unter sonst gleich bleibenden Bedingungen ($p = 500$) ausgeführt. Die Gröfsen von h blieben aber dadurch unbeeinflufst, wenn auch die Geschwindigkeiten der Reactionen mit und ohne Druckerhöhung gewachsen waren. Für Rohrzucker wurde h zu 0,946, für Aethylacetat zu 1,192 gefunden. — Ferner wurden noch bei 500 Atm. Druck Versuche mit veränderter Con-

centration des Aethylacetats und der Salzsäure ausgeführt, ferner die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt, doch wurde h dadurch nicht wesentlich geändert.

				h
8 Proc.	Aethylacetat	1 norm.	Salzsäure	1,186
5 „	„	1,5 „	„	1,193
5 „	„	1 „	Salpetersäure	1,183

Die Beobachtung, dafs in dem einen Falle die Druckerhöhung die Reactionsgeschwindigkeit erhöht, im anderen vermindert, widerlegt die früher geäufserte Vermuthung, dafs die Wirkung des Druckes in einer Aenderung des Dissociationsgrades der Säure bestehe. Der Verfasser glaubt vielmehr, dafs hier die Verschiebung eines *Gleichgewichtes* durch den Druck vorliege. Arrhenius hat früher[1]) die Ansicht ausgesprochen, dafs z. B. bei der Zuckerinversion nur ein Theil des Zuckers „activ“, d. h. in inversionsfähigem Zustande sei, der gröfsere Theil hingegen sei nicht inversionsfähig. Wenn nun das Gleichgewicht zwischen activem und inactivem Zucker durch den Druck so geändert wird, dafs die Menge des activen Zuckers zurückgedrängt wird, so mufs eine Druckerhöhung die Reactionsgeschwindigkeit verkleinern. Beim Aethylacetat müssen dann die umgekehrten Verhältnisse vorliegen. Wenn man in der von Planck[2]) entwickelten Formel für die Verschiebung der Gleichgewichtsconstante mit dem Druck $\frac{d\,l\,K}{d\,p} = \frac{\Delta v}{R\,T}$, Δv, die Volumenänderung als unabhängig vom Druck betrachtet, so erhält man durch Integration $l\,K = \frac{\Delta v}{R\,T}\,p$, was auf die Interpolationsformel $\log h = b_2 p$ (s. o.) herauskommt. *H. G.*

C. F. W. A. Oetling. Verfestigung geschmolzener Gesteinsmassen unter erhöhtem und normalem Druck[3]). — Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, auf experimentellem Wege folgende, für die Verfestigung geschmolzener Gesteinsmassen wichtige Fragen zu lösen: Einflufs des Druckes auf das Schmelzen, Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes. Abhängigkeit der Lösungsfähigkeit von erhöhter Temperatur und Druck bei festen und gasförmigen Körpern, Krystallisationsfähigkeit von Lösungen und von Schmelzen bei normalem, bei erhöhtem Druck und bei Entlastung, Zustandekommen der allotropen Modificationen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 233. — [2]) Ann. Phys. 32, 495. — [3]) Tschermak's Mittheil. 17, 331—373.

in Abhängigkeit vom erhöhten Druck und Temperatur, und schliefslich die Reactionsgeschwindigkeit bei höherem Druck, höherer Temperatur und die katalytischen Wirkungen. Die Versuche, die in einem eigens construirten Apparate ausgeführt wurden, ergaben, dafs erhöhter, andauernder Druck die Krystallisation überhaupt nicht fördert, weshalb es nach Verfassers Ansicht falsch sei, die hochkrystalline Structur der in grofser Tiefe gelegenen Gesteine dem grofsen Druck allein zuzuschreiben. Dagegen kann bei sauren (kieselsäurehaltigen) Gesteinen die Krystallisation dadurch erfolgen, dafs die Gesteinsmasse durch grofsen Druck unterhalb ihrer Schmelztemperatur zum Schmelzen kommt und dann plötzlich entlastet wird. Bei basischen Gesteinen ist Ueberschmelzung und Entlastung für die Krystallisation ohne Belang. Das Auskrystallisiren wird bei Gesteinen auch durch absorbirte Gase, vor Allem durch das absorbirte Wasser gefördert. Es gelang nicht, Kohlenstoff in Silicatschmelzen durch Anwendung hoher Drucke in Diamant umzuwandeln. Verfasser meint, mit Rücksicht darauf, dafs es Schmelzen giebt, deren Erstarrungspunkt durch Druck sinkt, als auch solche, bei denen er steigt, an der Erdoberfläche seien erstarrte Silicatschmelzen deshalb überall vorhanden, weil sie zu den erstgenannten gehören; die Schmelzen zweiter Art (zu denen z. B. das Eisen gehört) hätten sich dagegen mehr nach dem Erdinnern zurückgezogen. *Br.*

F. Becke. Bemerkung zu der Abhandlung von Herrn C. Oetling über Verfestigung von Silicatschmelzen unter Druck[1]. — Verfasser wendet sich gegen zwei in Oetling's Abhandlung (siehe vorstehendes Referat) enthaltene Behauptungen: erstens, dafs bei Substanzen, die unter Volumenvergröfserung schmelzen, der Schmelzpunkt durch Drucksteigerung erhöht, der Erstarrungspunkt dagegen erniedrigt wird. Dieser Satz, der von Gmelin stammt, kann nur so verstanden werden, dafs bei solchen Substanzen eine Druckerhöhung eine Neigung zur Ueberkaltung hervorruft; zweitens kritisirt der Verfasser die Behauptung Oetling's, dafs im Erdinnern, wo die Temperatur die kritische Temperatur des Wassers übersteigt, das Wasser nur in Gasform vorhanden sein kann; dem gegenüber schliefst sich Verfasser Löwl an und behauptet, das Wasser sei dort direct in flüssigem Zustande im Magma aufgelöst. *Br.*

E. Dorn und B. Völlmer[2]) studirten *die Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen.*

---

[1]) Tschermak's Mittheil. 17, 387. — [2]) Ann. Phys. 60, 468—477.

Die Einwirkung der Salzsäure auf Natriummetall ist bei — 80° nicht völlig aufgehoben, sondern verläuft nur sehr langsam, da Salzsäure bei längerer Berührung mit dem Metall bei obiger Temperatur merkliche Mengen desselben aufnimmt. Der Indifferenz der Salzsäure bei niedrigen Temperaturen entspricht eine starke Verminderung ihrer Leitfähigkeit beim Abkühlen; die Leitfähigkeit beträgt bei — 80° für 24,3 proc. Säure nur $^1/_{85}$ von derjenigen bei 18°, während die Leitfähigkeit einer zum Vergleich untersuchten, 1,56 proc. Lösung von Chlorlithium in Methylalkohol nur auf $^1/_{8,2}$ derjenigen bei 18° sinkt. Diese Widerstandszunahme ist aber weniger der Abnahme der Dissociation als der Reibungserschwerung zuzuschreiben, da beim Abkühlen von + 18 bis — 80° bei der Chlorlithiumlösung der Reibungscoëfficient auf das 8,9 fache steigt, während er bei der Salzsäure auf das 55 fache steigt. Das specifische Gewicht der 24,3 proc. Säure steigt von + 17,3 bis — 78,4° von 1,1215 auf 1,174. — Das Element Natrium | Salzsäure | Platin hat bei — 80° die elektromotorische Kraft 3,018 Volt; die Lösungstension des Natriums muſs also auch bei dieser Temperatur eine sehr groſse sein; das Ausbleiben der Reaction beruht mithin nur auf einer starken Verlangsamung derselben. — Bei dem zum Vergleich untersuchten Elemente Zink | Salzsäure | Platin von der elektromotorischen Kraft 1,45 bei 13° sinkt die letztere beim Abkühlen des Zinks auf — 80° auf 1,172, beim Abkühlen beider Metalle auf 1,187, während sie bei der Kühlung des Platins auf — 80° auf 1,479 steigt. *Wy.*

Em. Bourquelot. Bemerkungen über die oxydirenden Stoffe, welche man bei Lebewesen antreffen kann [1]. — Der Verfasser bemüht sich, die bei Lebewesen angetroffenen, als Sauerstoffüberträger wirksamen Enzyme in drei Gruppen zu classificiren. Die Ausführungen lassen sich nicht in Kürze wiedergeben. *Bs.*

W. A. Shenstone. Beobachtungen über die Eigenschaften von sehr stark gereinigten Substanzen [2]. — Verfasser untersucht zunächst den Einfluſs der elektrischen Entladung auf feuchten und trockenen Sauerstoff. Als Sauerstoff, der mit Wasserdampf gesättigt war bei 0°, ozonisirt wurde, ergab sich ein 13,3- bis 13,6 proc. Ozon. Wird der Sauerstoff getrocknet, so wird die Ausbeute an Ozon stark vermindert, während gleichzeitig die Beständigkeit des Ozons abnimmt. Es ist also Ozon bei Gegenwart von Wasserdampf beständiger, ferner findet die Rückverwandlung

[1] J. Pharm. Chim. [6] 5, 465—472; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 45. — [2] Chem. Soc. J. 71, 471—488.

des Ozons in Sauerstoff viel rascher statt bei Abwesenheit von Wasserdampf als bei seiner Anwesenheit. Verfasser hat ferner das Verhalten von sorgfältig getrocknetem Chlor, Brom und Jod gegen sorgfältig getrocknetes Quecksilber untersucht. Hierbei zeigte sich, dafs die Reaction der Halogene gegen Quecksilber nicht von der Anwesenheit von Wasserdampf abhängig ist. Wird ganz trockenes Chlor unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung behandelt, so ist eine Veränderung nicht zu bemerken. Wurde ganz reines Chlor dem Sonnenlicht ausgesetzt, so konnte Verfasser, entgegen den Beobachtungen von Budde (Phil. Mag. 4, 1871) eine Ausdehnung des Chlors im Sonnenlicht nicht wahrnehmen, vorausgesetzt, dafs jede Spur anderer Substanzen im Chlor abwesend ist. *Tr.*

Wm. French. Studies on the interaction of highly purified gases in presence of catalytic agents. Part I[1]). — Ein ganz trockenes Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, mit Platinschwamm in Berührung gebracht, explodirt nicht. Auch nachträglich hinzugebrachte Feuchtigkeit bewirkt keine Explosion. *v. Lb.*

Ludwig Storch. Ueber den Verlauf chemischer Reactionen bei Gasen[2]). — Van't Hoff hatte bei Versuchen über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Wasserbildung aus feuchtem oder aus trockenem Knallgas unter der Annahme einer trimolekularen Reaction keine Geschwindigkeitsconstante erhalten können. Storch zeigt nun, dafs die Versuche van't Hoff bei feuchtem Knallgas unter Annahme einer 9-molekularen, bei trockenem Knallgas unter Annahme einer 12-molekularen Reaction brauchbare Constanten liefern, und glaubt damit über den Reactionsmechanismus völlig unterrichtet zu sein. Abgesehen davon, dafs so hochmolekulare Reactionen aufserordentlich unwahrscheinlich sind, weist Ernst Cohen, Ueber den Verlauf chemischer Reactionen bei Gasen[3]), darauf hin, dafs die Abweichungen van't Hoff's lediglich durch den Einflufs der Gefäfswandungen bedingt sein können und die Frage nach dem Verlauf dieser Reaction noch sehr einer tiefgehenden experimentellen Durchforschung bedarf. *Bs.*

R. W. Wood. The Duration of the Flash of Exploding Oxyhydrogen[4]). — Durch photographische Aufnahme von mit Knallgas gefüllten Flaschen im Moment der Explosion wird festgestellt, dafs dünne Glaskugeln von 8 cm Durchmesser schon etwa $^1/_{13000}$ Sec. nach Beginn der Explosion zerschmettert werden. Von diesem

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 175, S. 52. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 1—12. — [3]) Daselbst 20, 303—306. — [4]) Phil. Mag. [8] 41, 120—122.

minimalen Zeitraume entfällt etwa die Hälfte auf die Zeit, in welcher die Explosionswelle vom Ort der Zündung (Mitte der Kugel) bis an die Wandungen gelangt. Die Aufnahmen wurden mit an einem Pendel befestigten photographischen Platten ausgeführt; das Pendel bewirkte die Zündung im Moment des Durchganges durch die Ruhelage. *Bs.*

F. Emich. Ueber die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge [1]). — Der Verfasser unternahm es, die Funkenlänge zu bestimmen, welche unter verschiedenen Bedingungen gerade hinreicht, um Knallgas zur Explosion zu bringen, da er beobachtete, dafs sehr kleine Funken die Entzündung nicht bewirken. Unter Anwendung eines sinnreichen Apparates, dessen Beschreibung hier zu weit führen würde, ist Verfasser zu interessanten Resultaten gekommen. Zunächst ist das Metall der Elektroden auf die Länge des Funkens, der gerade Entzündung verursacht, ohne Einflufs, während von der Gestalt derselben die Wirkung sehr abhängig ist. Die ersten Versuche mit verschieden gestalteten Elektroden brachten keine gute Uebereinstimmung. Als Verfasser aber zugespitzte Drähte, die bis zur äufsersten Spitze in Glasröhren eingeschmolzen waren, verwendete, war die Uebereinstimmung eine gute. Verfasser fand nun, dafs die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten mit steigendem Drucke *zunimmt*, mit steigender Temperatur dagegen *abnimmt*. Verdünnung des reinen Knallgases bewirkt auch Veränderung der Entzündlichkeit. Zusatz von Wasserstoff bewirkt z. B. eine Verringerung der Entzündlichkeit, Zusatz von Sauerstoff bewirkt so lange eine Vergröfserung derselben, bis das Verhältnifs $H:O = 1:1$ ist, bei Mehrzusatz nimmt dieselbe wieder ab, woraus folgt, dafs ein Gemisch *von gleichen Raumtheilen* Wasserstoff und Sauerstoff am *leichtesten* entzündlich ist. Bei Verdünnung des Knallgases mit anderen Gasen, wie Kohlensäure oder Stickstoff, nimmt auch die Entzündlichkeit ab, d. h. die Entzündlichkeit einer solchen Mischung hängt im Wesentlichen ab vom *Partialdrucke* des Knallgases. Der Verfasser beobachtete ferner, dafs es gleichgültig ist, ob das Knallgas in trockenem oder feuchtem Zustande angewendet wird, dafs die in Knallgas überspringenden Funken, statt wie in der Luft mit einem violetten, mit einem rothen Scheine umgeben sind, und dafs Funken, die zu kurz sind, um Zündung zu erzielen, schon merkliche Mengen von Wasser bilden. Endlich wurde die Beobachtung gemacht, dafs von Platinelektroden merkliche Mengen

[1]) Monatsh. Chem. 18, 6—26.

beim Ueberspringen der Funken verstäubt werden, was im Finstern von einer schönen Lichtentwickelung begleitet ist. *Ltm.*

Berthelot. Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène [1]). — Es ist beobachtet worden, dafs Knallgasgemische bei derselben Temperatur und gleicher Dauer der Erhitzung nicht immer gleiche Mengen Wasser gegeben haben. Verfasser hat nach den Ursachen der Erscheinung geforscht und gefunden, dafs verschiedene gleichzeitig mit dem Knallgase anwesende Substanzen, ja sogar das Glas einen Einflufs auf die Bildung von Wasser haben. So wird bei Anwesenheit von „baryte anhydre" zuerst bei Weitem mehr Sauerstoff als Wasserstoff verbraucht und erst bei langer Dauer der Erhitzung auch letzterer zum Verschwinden gebracht. Der Grund der Erscheinung liegt in der Bildung von Baryumsuperoxyd, welches erst später seinen einmal aufgenommenen Sauerstoff an den Wasserstoff abgiebt. Ganz dieselbe Beobachtung machte Verfasser bei Gegenwart von Kaliumhydrat. Aufserdem wird bei diesem Versuche das Glas stark angegriffen und es bildet sich ein grünes Manganat aus dem Glase. Um die Corrodirung des Glases und Bildung von Peroxyden aus demselben experimentell zu beweisen, beschickte Verfasser ein Glasgefäfs mit ganz wenig Wasser und einem Gemische von Stickstoff und Wasserstoff. Nach längerem Erhitzen auf 280° zeigte es sich, dafs ein Fünftel des Sauerstoffs vom Glase aufgenommen worden war. Bei Anwesenheit von viel Wasser tritt die Erscheinung nicht ein, da das entstandene Superoxyd durch dasselbe zersetzt wird. *Ltm.*

Berthelot. De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène [2]). — Verfasser hat verschiedene wasseranziehende Mittel auf ihren Einflufs auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff untersucht. Bei 100° entsteht bei Gegenwart von Chlorwasserstoff keine Reaction, erst bei 280°, doch ist der Effect der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff fast derselbe, als wenn kein Chlorwasserstoff zugegen gewesen wäre, vielleicht weil bei 280° das Hydrat des Chlorwasserstoffs nicht mehr existenzfähig ist. Bei Gegenwart von Borfluorid tritt starke Anätzung des Glases bei 280° ein, aufserdem wird Borfluorid vom Glase aufgenommen. Die Gegenwart dieses Körpers scheint die Reaction zwischen Wasserstoff und Sauerstoff etwas zu verlangsamen. Bei Gegenwart von schwefliger Säure wird bei 24 stündiger Erhitzung auf 280° nur Sauerstoff verbraucht

[1]) Compt. rend. 125, 271—275. — [2]) Daselbst, S. 675—679.

unter Bildung von Alkalisulfaten durch Angriff auf das Glas. Trockener Sauerstoff reagirt sonst nicht auf schweflige Säure. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird von dieser aller Wasserstoff bei 280° aufgenommen und nur ein geringer Theil Sauerstoff wird verbraucht. Die Gegenwart von Phosphorpentoxyd übt bei 280° keinen Einfluſs auf die Vereinigung des Knallgases aus. *Ltm.*

Victor Meyer und Ernst Saam. Ueber den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten[1]. — Die Untersuchung der Verfasser hatte zum Zweck, festzustellen, ob Reactionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten einen so regelmäſsigen Verlauf zeigen, wie Reactionen in Flüssigkeitsgemischen, oder ob sie diejenigen Unregelmäſsigkeiten aufweisen, wie sie öfters bei Gasreactionen beobachtet worden sind. Es wurde die Einwirkung verschiedener reducirender Gase auf neutrale und alkalische Kaliumpermanganatlösungen untersucht; in Anwendung kamen: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und dessen Homologe. Beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösungen werden diese Gase absorbirt und das zeitliche Fortschreiten der Reaction konnte durch Ablesen des Gasvolumens festgestellt werden. Für alle untersuchten Gase ergab sich ein ganz regelmäſsiger Verlauf der Oxydation; dabei zeigte sich, daſs Wasserstoff langsamer als Kohlenoxyd, aber schneller als die Kohlenwasserstoffe oxydirt wird; letztere werden um so schwieriger oxydirt, je höher sie in der homologen Reihe stehen. Aethylen und Acetylen werden so schnell oxydirt, daſs keine messenden Versuche angestellt werden konnten. Verfasser arbeiteten mit 5 proc. Permanganatlösung. Nur beim Wasserstoff wurden auſserdem Versuche mit verdünnteren Lösungen angestellt. Zum Schluſs werden einige Versuche über die Reduction von Silbersalzen und Silberoxyd durch gasförmigen Wasserstoff mitgetheilt; es zeigte sich, daſs Wasserstoff in Berührung mit einer Silbernitratlösung oder einer Suspension von Silberoxyd in Wasser langsam zum Verschwinden gebracht werden kann. *Br.*

G. Carrara und J. Zoppellari. Velocità di reazione in sistemi non omogenei. II Scomposizione coll' acqua di alcune combinazioni dello solfo e del fosforo[2]. — Verfasser untersuchten nach einer früher angegebenen Methode (Gazz. chim. ital. 24, I, 364) die Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels durch Wasser. Die

[1]) Ber. 30, 1935—1940. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 483—493.

Resultate lassen sich durch folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitsconstanten wiedergeben, wobei B eine nach der Formel

$$\frac{1}{tO} \log \frac{A}{A - x} = Const. (B)$$

und C eine nach der Formel $\frac{x}{t} = const. (C)$ berechnete Constante bedeutet. O in der ersten Formel bedeutet die Berührungsfläche der inhomogenen Schichten, t in beiden Formeln die Zeit.

	B	C	
Thionylchlorid	0,0152	0,0317	(bei 1°)
Pyrosulfurylchlorid	0,00331	0,00571	(„ 10°)
Phosphortrichlorid	0,000297	0,0071	(„ 5°)
Phosphortribromid	0,0111	0,0239	(„ 5°)
Phosphoroxychlorid	0,000348	0,0782	(„ 5°)
Phosphorsulfochlorid	0,000132	0,000289	(„ 10°)

Br.

F. G. Donnan. Ueber die Autokatalyse[1]. — Goldschmidt[2] bewies, dafs die Esterbildung in alkoholischer Lösung nicht unimolekular verläuft und sieht daher den Vorgang als Autokatalyse an. Für seine Versuche benutzte Goldschmidt die Gleichung $\frac{dx}{dt} = km (a - x)^2$, worin m den Dissociationsgrad der Säure bedeutet und constant gesetzt wird. Verfasser gelangt nun unter Ausschliefsung von Autokatalyse und der Annahme einer sehr schnellen Verschiebung des elektrolytischen Gleichgewichts zu einer Gleichung $\frac{dx}{dt} = km^2 (a - x)^2$, worin m den Dissociationsgrad der Säure bedeutet. Diese Formel ist zunächst der von Goldschmidt praktisch gleich, aber sie ist es nicht mehr, wenn wirklich die Wasserstoffionen katalytisch nach einem linearen Gesetze wirken. Dann hört k auf, constant zu sein, und die Reactionsgleichung nimmt dann die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = k' m^3 (a - x)^3,$$

worin $k' = k : m (a - x)$ ist. Da nun aus den Versuchen von Goldschmidt hervorgeht, dafs die Esterificirung dimolekular und nicht nach der letzten Gleichung verläuft, so scheint damit

[1] Ber. 29, 2422—2423. — [2] Daselbst, S. 2208; vgl. JB. f. 1896, S. 132.

die Autokatalyse als ausgeschlossen. Der scheinbar bimolekulare Verlauf der Reaction ist lediglich eine Folge der elektrolytischen Dissociation. *Mr.*

Arthur A. Noyes. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auf polymolekulare Reactionen[1]. — Die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure, $HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$, gehört zu denen, deren Geschwindigkeit von der Concentration der Wasserstoffionen abhängig ist. Indessen geht aus den Versuchen von Magnanini[2] und von Noyes und Scott hervor, dafs nicht einfache Proportionalität herrscht, sondern die Beschleunigung viel schneller zunimmt, als die Concentration der Wasserstoffionen. Um den Einflufs der Wasserstoffionen festzustellen, wurden Magnanini's Versuche, die mit Gemischen von 1 Mol. Jodwasserstoff, $^1/_6$ Mol. Bromsäure und $0-4 = n$ Mol. Chlorwasserstoff in 90 Litern Wasser angestellt waren, in der Weise benutzt, dafs zuerst nach der Gleichung für Reactionen zweiter Ordnung, die für den angewandten Fall gilt[3], die Constanten C für verschiedene Reihen mit wechselndem Chlorwasserstoffgehalt berechnet wurden. Dabei wurde die Säureconcentration, die anfangs $n + {}^7/_6$, nach Umsetzung von einem Drittel der Mischung (weitergehende Umsetzung wurde wegen eintretender Störungen nicht berücksichtigt) $n + {}^5/_6$ betrug, gleich $n + 1 = S$ gesetzt. Nun wurden die Quotienten $\frac{C}{S}$ und $\frac{C}{S^2}$ gebildet. Während $\frac{C}{S}$ mit von 1 bis 5 wachsendem Werthe von S von 5,3 bis 25,2 anstieg, blieb der Ausdruck $\frac{C}{S^2}$ nahezu constant und differirte nicht mehr als zwischen 5,9 und 5,0. Demnach scheint die Geschwindigkeit der Reaction dem Quadrat der vorhandenen Säuremenge proportional zu sein. Dann wäre der vollständige Ausdruck für den Reactionsverlauf durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(S-x)^2 (A-x) (B-x)$$

gegeben, worin S, A und B die ursprünglichen Mengen von Wasserstoff-, Jod- und Bromsäureionen bedeuten und x die umgesetzte Menge. Da die Reaction nur bei Anwesenheit von H-Ionen vor sich geht (also nicht, wenn etwa bromsaures Kalium mit Jodkalium zusammengebracht wird), so weist der Verfasser darauf hin, dafs man durch derartige Geschwindigkeitsmessungen die

[1] Zeitschr. physik. Chem. 19, 599—606. — [2] Gazz. chim. ital. 20, 390. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 18, 126.

Concentration von Wasserstoffionen bequem feststellen könnte. — Der Verfasser betrachtet die Wirkung der Wasserstoffionen als eine rein katalytische, obgleich die Wasserstoffionen an der Reaction betheiligt sind und im Laufe derselben abnehmen. Ihm erscheint die bimolekulare Reaction $\overline{BrO_3} + \overline{J} = \overline{BrO_2} + \overline{JO}$ als die ausschliefslich mafsgebende erste Stufe der Umsetzung, die durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen ermöglicht wird. Dafür scheint ihm die Reaction zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd zu sprechen, bei der die Säure nur katalytisch wirkt; denn nicht die Geschwindigkeit, sondern die Beschleunigung ist in diesem Falle der Säuremenge proportional, was in der Formel

$$\frac{dx}{dt} = [k_0 + k'(S - x)](A - x)(B - x)$$

seinen Ausdruck findet, worin k_0 die Geschwindigkeitsconstante in neutraler Lösung, k' die Beschleunigungsconstante durch die Säure bedeutet. — Die Erklärung dafür, dafs bei der Bromsäurereaction die katalytische Wirkung dem Quadrat der Wasserstoffionconcentration proportional ist, wird darin gegeben, dafs, wenn das Wesen der Katalyse in einer Vermehrung der Reactionsfähigkeit der *einzelnen* reagirenden Substanzen besteht und wenn *zwei* von diesen (welche in neutraler Lösung keine Reactionsfähigkeit haben) einer solchen unterworfen sind, ein derartiges Gesetz gelten mufs. — Zum Schlufs wird der Einflufs der Säuremenge auf die als trimolekular erkannte Reaction zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid discutirt. Aus den von Kahlenberg[1]) ausgeführten Bestimmungen scheint hervorzugehen, dafs die Beschleunigung der Reaction durch Säurezusatz dem Quadrat der Wasserstoffionconcentration annähernd proportional ist. Der vollständige Ausdruck des Verlaufes der Eisenchloridreduction lautet somit:

$$\frac{dx}{dt} = (k_0 + k' S^2)(A - x)(B - x)^2,$$

worin k_0 die Geschwindigkeitsconstante in neutraler Lösung, k' die Beschleunigungsconstante in neutraler Lösung und S, A und B die anfänglichen Concentrationen der Säure, des Eisenchlorids und des Zinnchlorürs bedeuten. *H. G.*

W. Palmaer. Ueber das Verhältnifs zwischen *Inversionsgeschwindigkeit* und Concentration der *Wasserstoffionen*[2]). — Verfasser studirt die Frage, inwieweit die Inversionsgeschwindigkeit der Concentration der Wasserstoffionen proportional ist, eine Frage, welche frühere Untersuchungen nicht zu entscheiden ver-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 314. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 492.

mochten, da ziemlich erhebliche Abweichungen von der Proportionalität constatirt waren. Es werden Lösungen von 100 g Zucker im Liter mit verschieden concentrirter Salzsäure invertirt und zunächst die verschiedenen Fehlerquellen eruirt. Ein Alkaligehalt des Zuckers, der bei hohen Säureconcentrationen belanglos ist, kann bei sehr verdünnter Säure durch theilweise Neutralisation derselben erhebliche Fehler bedingen; es erwies sich, dafs dies in der That bei manchen Handelsproducten der Fall, dafs aber die reine Saccharose (Kahlbaum) einwandsfrei ist. Das benutzte Wasser war neutral. Der neutralisirende Einflufs der Glasgefäfswände auf die invertirende Säure war selbst bei Jenaer Glas gegenüber Platingefäfsen merklich (ca. 2 Proc.). Eine sehr erhebliche Fehlerquelle wurde jedoch in dem Vorhandensein einer Birotation des Invertzuckers entdeckt, die — in ihrem Rückgange durch Säure beschleunigt — bei verdünnter invertirender Säure langsam verschwindend die Saccharimeterwinkel erheblich beeinflufst, und zwar um so mehr, je verdünnter die Säure ist. Die unter Berücksichtigung und Eliminirung dieser Fehlerquellen erhaltenen Resultate enthält folgende Tabelle, in welcher n_s die Säureconcentration, n_H die Wasserstoffionenconcentration, ϱ die Constanten der Inversionsgeschwindigkeit und ϱ / n_H den Quotienten der beiden letzteren bedeutet:

n_s	n_H	ϱ	ϱ/n_H
0,1	0,0939	0,1951	0,2078
0,00995	0,00984	0,001833	0,1863
0,00704	0,00699	0,001303	0,1863
0,00500	0,00498	0,0009248	0,1857
0,002057	0,002057	0,0003793	0,1844
0,00089	0,00089	0,0001830	0,1851

Die Proportionalität von ϱ und n_H ist also aufs Trefflichste erwiesen. *Ab.*

A. A. Noyes und R. S. Wason. Die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure[1]). — J. J. Hood[2]) hat die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrosulfat durch Kaliumchlorat und überschüssige Schwefelsäure untersucht und gefunden, dafs die Reactionsgeschwindigkeit bei constantem Ueberschufs der Schwefelsäure proportional dem Product der Con-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 210—221. — [2]) JB. f. 1878, S. 16; 1879, S. 21; 1885, S. 5 u. 117.

centrationen des Ferrosalzes und des Kaliumchlorats ist. Die Verfasser untersuchen einen analogen Fall: Eisenchlorür, Kaliumchlorat, Salzsäure, wobei sie aber die Concentration der Salzsäure ebenfalls variiren. Die Wahl von Eisenchlorür an Stelle von Eisensulfat ist insofern zweckmäfsiger, als Eisenchlorür stärker elektrolytisch dissociirt ist als Ferrosulfat und weil Ferrichlorid weniger stark hydrolysirt ist als Ferrisulfat. Salzsäure hat vor Schwefelsäure den Vorzug, dafs sie praktisch vollständig dissociirt ist. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dafs die drei Lösungen auf die Versuchstemperatur vorgewärmt und darauf gemischt wurden. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe herauspipettirt und mittelst Kaliumpermanganat unter Zusatz von Manganosulfat titrirt. Die Versuchsergebnisse wurden sowohl nach einer Formel für einen Reactionsverlauf zweiter Ordnung:

$$-\frac{dx}{dt} = C_2 (A-x)(B-x)$$

(wo A und B die anfänglichen Concentrationen von Ferrochlorid und Kaliumchlorat, x die für Zeit t umgewandelte Menge des Ferrochlorids resp. Kaliumchlorats, $-\frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit der Concentrationsabnahme des Eisenchlorürs und C_2 eine Constante bedeuten), als auch nach einer Formel für einen Reactionsverlauf dritter Ordnung:

$$-\frac{dx}{dt} = C_3 (A-x)(B-x)(C-x)$$

berechnet (wo C die Anfangsconcentration der Salzsäure bedeutet). Die folgende Tabelle giebt die Versuchsergebnisse bei 20° C. wieder.

Versuchsreihe	Concentration (in Oxydationsäquivalenten) im Gemenge			$10^6 . C_2$	$10^7 . C_3$
	$FeCl_2$	$KClO_3$	HCl		
1	0.1	0,1	0,0	—	—
2	0,1	0,1	0,1	243	168
3	0,1	0,1	0,2	670	163
4	0,1	0,1	0,3	1130	172
5	0,1	0,1	0,5	2130	184
6	0,05	0,05	0,2	763	163
7	0,1	0,05	0,2	739	157
8	0,05	0,1	0,2	760	164
9	0,2	0,2	0,2	727	172

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dafs den Constanten der willkürliche Titer der Permanganatlösung zu Grunde liegt; wenn A, B, C und x in g-Aequivalenten pro Liter ausgedrückt wären, so würde die Constante C_2 einen 247,2mal so grofsen, die Constante C_3 einen 61120mal so grofsen numerischen Werth erhalten. Ferner ist zu bemerken, dafs die Oxydation bei Abwesenheit von Salzsäure in der Versuchsreihe 1 so langsam verläuft, dafs sie nicht gemessen werden konnte. Die Constanten dritter Ordnung stimmen in den verschiedenen Versuchsreihen bedeutend besser überein, als die Constanten zweiter Ordnung. Zudem zeigen die Constanten zweiter Ordnung in den einzelnen Versuchsreihen stets eine deutliche Abnahme im Laufe der Reaction (mit Ausnahme der Versuche 4, 5, 6, wo Salzsäure in ziemlich bedeutendem Ueberschufs ist). Die Reaction verläuft also nach einer Gleichung dritter Ordnung, was sich nur sehr schwer mit der van't Hoff-schen Hypothese in Einklang bringen läfst, dafs die Reactionsordnung durch die Anzahl der reagirenden Moleküle bedingt ist. Der Einflufs der Temperatur wird durch folgende Tabelle dargestellt:

Temperatur	$10^7 C_3$	A
0°	22,7	
10	62,4	7820
20	167,0	8180
30	394,0	7620
40	992,0	8760
50	2200,0	8070

Die Gröfse A ist gemäfs einer Annahme von van 't Hoff und Arrhenius aus der Formel $\frac{d\ln C}{dT} = \frac{A}{T^2}$ berechnet und erweist sich als merklich constant. Die Geschwindigkeitsconstante wächst für 10° Temperaturerhöhung im Verhältnifs von ca. 2,5 zu 1, also in demselben Verhältnifs, wie die bei Weitem meisten auf ihre Temperaturempfindlichkeit untersuchten Reactionsgeschwindigkeiten. *Lt.*

Ernst Cohen. Zur Erklärung der Abweichungen des Reactionsverlaufs in Lösungen[1]. — Ostwald[2] hatte gefunden, dafs die Constante der Rohrzuckerinversion entgegen der Theorie nicht unabhängig von der Concentration des Rohrzuckers ist, sondern

[1] Zeitschr. physik. Chem. 23, 442—448. — [2] JB. f. 1885, S. 11—13.

mit Zunehmen der Concentration stark steigt. Im Anschlufs an die van der Waals'sche Erklärung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigt der Verfasser, dafs man eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuchen erhält, wenn man für jedes Gramm Zucker, das in 100 ccm Lösung enthalten ist, 0,885 ccm (unabhängig von Concentration und Temperatur) von den 100 ccm abzieht und das so erhaltene „wahre" Volumen der Lösung in Rechnung zieht. Verfasser weist die Uebereinstimmung zwischen der corrigirten Theorie und den Thatsachen sowohl an Messungen von Ostwald, wie an mannigfach variirten eigenen Versuchen nach. *Lt.*

Gustav Buchboeck. Ueber die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Carbonylsulfids [1]. — Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa ein gleiches Volumen Carbonylsulfid, welches allmählich nach der Gleichung zerfällt: $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$. Der Verlauf der Reaction läfst sich durch jodometrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs verfolgen. Zur Bestimmung des Kohlenstoffoxysulfids dient ebenfalls die jodometrische Methode nach Zerstörung des Carboxylsulfids durch starke Kalilauge: $COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O$, doch wird zur Vermeidung einer Oxydation des Alkalisulfids Zinksulfat zugesetzt, so dafs Zinksulfid gebildet wird. Die Geschwindigkeit der Reaction wird nun zunächst in rein wässeriger Lösung, dann bei Gegenwart von Säuren, Salzen und organischen Substanzen verfolgt; schliefslich die Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Säuren setzen die Geschwindigkeit der Reaction durch Zurückdrängen der Hydrolyse herab. Salze wirken je nach ihrer Natur sehr verschieden. Gleiche Salze verschiedener Metalle einer Gruppe um so langsamer, je höher das Atomgewicht des Kations ist, ebenso bei Kationen die verschiedenen Halogenanionen. Bei Salzen mit elementaren Ionen findet additive Zusammensetzung der Geschwindigkeitsbeeinflussung statt. Gröfserer innerer Reibung entspricht ein kleinerer Geschwindigkeitscoëfficient. Was die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur betrifft, so ist dieselbe eine sehr grofse; folgende Tabelle zeigt die gute Uebereinstimmung der gefundenen und aus der Gleichung der Reactionsisochore berechneten Werthe:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 123—156.

Temperatur	$10^6 \cdot \frac{1}{M} K$	
	gefunden	berechnet
15,05	135	137
19,85	270	267
24,44	491	495
24,94	527	529
29,28	953	931
35,05	1925	1926
40,14	3540	3579

Bs.

Max Wagner. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Schwefelstickstoffsäuren[1]). — Es wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der die Salze der verschiedenen Schwefelstickstoffsäuren, also Verbindungen, die den Sulfosäurerest SO_3H an Stickstoff gebunden enthalten, in wässeriger Lösung für sich oder unter Zusatz von Säuren zerfallen. Da hierbei in den meisten Fällen Schwefelsäure oder ein saures Sulfat auftritt, so bot die Titration der Lösungen ein Mittel, den Fortschritt des Zerfalles zu messen. — A. *Anorganische Säuren.* 1. *Amidosulfosäure,* $H_2N.SO_3H$. Der nach der Gleichung $H_2N.SO_3H + H_2O = SO_2OH(ONH_4)$ beim Kochen stattfindende Zerfall, der ziemlich langsam vor sich geht, konnte nicht hinsichtlich seiner Geschwindigkeit gemessen werden. — 2. *Imidosulfosäure,* $NH(SO_3H)_2$. Der Zerfall geht nach der Gleichung: $NH(SO_3K)_2 + H_2O = NH_2.SO_3K + KHSO_4$ vor sich und wird durch Zusatz von freien Säuren, also durch Vergröfserung der Concentration der Wasserstoffionen, beschleunigt. Wenn a die Normalität des Salzes, b die Normalität des Säurezusatzes bedeutet, so ist die Geschwindigkeit durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x)$$

bestimmt, worin k die Geschwindigkeitsconstante ist. Durch Integration und Einführung der Anfangsbedingung, dafs für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, erhielt man die Formel:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a+b} \log nat \cdot \frac{(b+x)a}{(a-x)b}.$$

Eine bei 42° ausgeführte Versuchsreihe, bei der 20 ccm einer $^1/_{10}$-normalen Salzlösung mit 1 ccm $^1/_1$-normaler Salzsäure zusammengebracht wurde, gab für k den Mittelwerth 0,000527 (gröfste Ab-

[1]) Zeitschr. phyik. Chem. 19, 668.

weichungen 0,000546 und 0,000514). — 3. *Nitrilosulfosäure*, $N(SO_3H)_3$. Das Kalisalz erleidet durch Wasser die Zersetzung $N(SO_3K)_3 + 2\,H_2O = NH_2(SO_3K) + 2\,KHSO_4$. Es scheint aber, dafs zunächst ein Zerfall in imidosulfosaures Kalium und primäres Kaliumsulfat erfolgt und das Imidosulfonat dann weiter in Amidosulfonat verwandelt wird. Der Verfasser glaubt aus seinen Versuchen schliefsen zu können, dafs durch Salzsäure der erstere Zerfall sofort bewirkt wird. — 4. *Hydroxylaminmonosulfosäure*, $(NH.OH)SO_3H$, soll durch Säuren in Schwefelsäure und schwefelsaures Hydroxylamin zerfallen, doch konnte eine mefsbare Zersetzung auf Zusatz von Salzsäure bei 100° nicht bemerkt werden. Das Kalisalz zersetzt sich auf Alkalizusatz unter Bildung von Stickstoff und Ammoniak, doch konnte bei Zusatz von Normalkalilauge bei 100° eine Titeränderung nicht wahrgenommen werden. — 5. *Nitrosohydroxylaminsulfosäure* (stickoxydschweflige Säure), $NO.N(OH)SO_3H$ oder $O\Big\langle\begin{matrix} N-OH \\ | \\ N-SO_3H \end{matrix}$ [1]. Das secundäre Kalisalz zersetzt sich schon beim Auflösen unter Entwickelung von Stickstoffoxydul. Eine unter Zusatz von Salzsäure ausgeführte Geschwindigkeitsmessung ergab nach der Formel für die monomolekulare Reaction berechnet k-Werthe, die stark abnehmen (von 0,00423 nach 7 Min. bis 0,00059 nach 464 Min.). Es scheint, dafs schon vor der ersten Titration der gröfste Theil des Salzes zersetzt ist. — 6. *Hydroxylamindisulfonsäure*, $N(OH)(SO_3H)_2$. Die Zersetzung, welche nach der Formel $HON(SO_3K)_2 + H_2O = HO.NH.SO_3H + K_2SO_4$ verläuft, wurde in der Weise vorgenommen, dafs 20 ccm $^1/_{10}$-normaler Kalisalzlösung mit 1 ccm $^1/_{10}$-normaler Salzsäure bei 25° zusammengebracht wurden. Da bei der Zersetzung freie Hydroxylaminmonosulfonsäure gebildet wird, so wächst die Concentration der beschleunigend wirkenden Wasserstoffionen, und man hat daher dieselbe Gleichung wie bei der Spaltung der Imidosulfonsäure $\left(k = \frac{1}{t(a+b)} \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}\right)$ anzuwenden. Die Constante wurde zu 0,00118 im Mittel gefunden. — 7. *Sulfazinsäure*, $O(NOH.SO_3H)_2$? Der Zerfall des Kalisalzes, der nach der Gleichung $(KHN_2O_3)(SO_3K)_2 = NOH(SO_3K)_2 + KNO_2$ erfolgt, konnte nicht gemessen werden. — 8. *Sulfazotinsäure*, $(SO_3H)_2HN\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!NH(SO_3H)_2$? Das Kalisalz

[1] Hantzsch, Ber. 27, 3264.

zersetzt sich nach der Gleichung $N_2O_2HK(SO_3K)_4 + 2H_2O = 2NH(OH)SO_3K + K_2SO_4 + KHSO_4$. Es bildet sich also Schwefelsäure dabei. Die Constanten einer mit 20 ccm $^1/_{10}$-norm. Lösung und 1 ccm $^1/_1$-norm. Salzsäure bei 25° ausgeführten Versuchsreihe sind demnach nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a+b} \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

berechnet. Der Mittelwerth ist 0,000935. — 9. *Oxysulfazotinsäure*, $NO(SO_3H)_2$ oder $N_2O_2(SO_3H)_4$ [1])? Die Zersetzung des Kalisalzes erfolgt unter Bildung der Trisulfoxyazosäure nach der Gleichung $N_2O_2(SO_3K)_4 + H_2O = 2SO_3K_3(NO) + N_2O + 2KHSO_4$ und geht beim Eintragen in Wasser sofort fast vollständig vor sich. Eine mit 20 ccm $^1/_{10}$-norm. Lösung und 1 ccm $^1/_1$-norm. Salzsäure bei 25° ausgeführte Reihe gab, nach der Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet, stets abnehmende Werthe für k (0,0206 bis 0,0081). — 10. *Trisulfooxyazosäure*, $NO(SO_3H)_3$ [2]). Der Zerfall geht nach der Reactionsgleichung $NO(SO_3K)_3 + 2H_2O = K_2SO_4 + (NHOH)SO_3K + H_2SO_4$ vor sich. Bei einer unter den Bedingungen der vorigen Reihe ausgeführten Versuchsreihe konnten, abgesehen von den Anfangswerthen, gut stimmende Constanten erhalten werden, wenn man nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t(a+b)} \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

rechnet. Dies ist auffällig, da hierbei die zweibasische Schwefelsäure entsteht. Vermuthlich ist aber die Dissociation des zweiten Wasserstoffions durch die anwesenden Säuren zurückgedrängt. Der Mittelwerth der Constante ist, wenn man die ersten drei zu niedrigen Werthe nicht mitrechnet, 0,000425 (gröfste Abweichungen 0,000430 und 0,000413). — B. *Aromatische Sulfaminsäuren.* Die aromatischen Sulfaminsäuren vom Typus der Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5.NH.SO_3H$, wurden in Form ihrer Baryumsalze in $^1/_{25}$-norm. Lösung bei 100° untersucht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $(C_6H_5.NHSO_3)_2Ba + 2H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2C_6H_5.NH_2$ und kann durch Titration der frei werdenden Schwefelsäure mit Barytlösung (angewandt wurde eine $^1/_{150}$-norm.) gemessen werden. Die Berechnung erfolgt nach der Formel

---

[1]) Hantzsch u. Semple, Ber. 28, 2744. — [2]) Hantzsch u. Semple, daselbst.

$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$. Die Werthe von k für die verschiedenen untersuchten Sulfaminsäuren sind in folgender Tabelle enthalten:

		k
Phenylsulfaminsäure	$C_6H_5.NH.SO_3H$	0,01197
o-Tolylsulfaminsäure	$C_6H_4\overset{1}{C}H_3NH\overset{2}{S}O_3H$	0,02807
m- „	$C_6H_4\overset{1}{C}H_3NH\overset{3}{S}O_3H$	0,00940
p- „	$C_6H_4\overset{1}{C}H_3NH\overset{4}{S}O_3H$	0,00979
o-Xylylsulfaminsäure	$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3NH\overset{3}{S}O_3H$	0,01707
m- „	$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3NH\overset{4}{S}O_3H$	0,01407
p- „	$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3NH\overset{2}{S}O_3H$	0,02777
o-Chlorphenylsulfaminsäure	$C_6H_4\overset{1}{Cl}NH\overset{2}{S}O_3H$ . . ca.	0,2
m- „	$C_6H_4\overset{1}{Cl}NH\overset{3}{S}O_3H$	0,01355
p- „	$C_6H_4\overset{1}{Cl}NH\overset{4}{S}O_3H$	0,01389
Alle Nitrophenylsulfaminsäuren	$C_6H_4NO_2.NHSO_3H$.	Θ
β-Naphtylsulfaminsäure	$\beta C_{10}H_7.NHSO_3H$	∞
Methylphenylsulfaminsäure	$C_6H_5.N(CH_3)SO_3H$ . . .	Θ

Während die Amidosulfonsäure sehr schwer zersetzlich ist und die Sulfaminsäuren der Fettreihe äufserst unbeständig sind, zeigt Phenylsulfaminsäure eine mittlere Zersetzungsgeschwindigkeit. Einführung von Methyl in den Kern bewirkt, wenn sie in Meta- oder Parastellung erfolgt, eine geringe Verlangsamung, wenn in Orthostellung, eine sehr bedeutende Beschleunigung der Zersetzung. Tritt aber Methyl an den Stickstoff, so wird, wie das Beispiel der Phenylmethylsulfaminsäure zeigt, die Zersetzlichkeit fast ganz aufgehoben. Einführung von Chlor in den Kern bewirkt stets eine Vergröfserung der Zersetzungsgeschwindigkeit, doch wirkt Chlor, wenn es in Orthostellung eintritt, viel mehr beschleunigend als an den anderen Stellen. Einführung der Nitrogruppe an einer beliebigen Stelle erhöht die Beständigkeit der Verbindungen so sehr, dafs unter den angewandten Vorsichtsbedingungen eine merkliche Zersetzung nicht eintritt. Das β-naphtylsulfaminsaure Baryum hingegen erleidet bei 100° momentan Zerfall. *H. G.*

G. Viard. Sur la vitesse de la réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux[1]). — Der Verlauf der Reaction bei 0° wurde durch Titration mit Ferrosalz unter Verwendung von Ferricyankalium als Tüpfelindicator ermittelt. Die Versuche

---

[1]) Compt. rend. 124, 148—151.

wurden bei verschiedenen Concentrationen der reagirenden Bestandtheile ausgeführt und ergaben, dafs die Reactionsgeschwindigkeit proportional der vierten Potenz der Concentration der noch vorhandenen Stoffe ist. $\left[\frac{dx}{dt} = K \,.\, (H - x)^4.\right]$ Der Proportionalitätsfactor hängt indefs ebenfalls von der Concentration ab. Er ist um so kleiner und constanter, je geringer die Concentration ist. Aus der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Concentrationen ergiebt sich, dafs dieselbe ungefähr der 1,4. Potenz der Concentration proportional ist. *Lt.*

Oscar Knoblauch. Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und Esterzersetzung [1]). — Nach der Theorie von Guldberg und Waage soll die Gleichgewichtsconstante gleich dem Verhältnifs der Geschwindigkeitsconstanten der beiden entgegengesetzten Reactionen sein. Verfasser prüft diese Folgerung, indem er alle drei Constanten getrennt bestimmt, was bisher noch nicht geschehen war [2]). Als Reaction wählte er die Bildung resp. Zersetzung von Aethylacetat. Beide Vorgänge verliefen in äquimolekularen Gemengen von Wasser und Alkohol, welche gegenüber der Ester- resp. Essigsäuremenge in grofsem Ueberschufs angewandt wurden. Die Concentration des Wassers und Alkohols konnte daher als constant angesehen werden. In beiden Reactionsgemischen wurden gleiche Mengen Salzsäure als Katalysator zugesetzt, so dafs die Unterschiede der von der Essigsäure herrührenden katalytischen Wirkungen zu vernachlässigen sind. Aus den Versuchen über die Bildung des Esters ergab sich die Gleichgewichtsconstante zu 2,81, aus den Versuchen über Zersetzung zu 2,67. Die Constante der Bildungsgeschwindigkeit ergab sich aus den Bildungsversuchen zu $1{,}01 \times 10^{-4}$, aus den Zersetzungsversuchen zu $0{,}99 \times 10^{-4}$, also praktisch gleich. Die Theorie von Guldberg und Waage wird also durch die Versuche des Verfassers bestätigt. *Lt.*

Robt. B. Warder. Speed of esterification, as compared with theory [3]). — Die Versuche von Lichty [4]) über die Esterificationsgeschwindigkeit von *Mono-, Di- und Trichloressigsäure* mit Alkohol (äquivalente Mengen Säure und Alkohol) bei 80° versuchte der Verfasser zu berechnen. Zur Anwendung kam die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2 - k'\,x^2,$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 268—276. — [2]) Vgl. indefs Bodenstein, Zeitschr. physik. Chem. 13, 56. — [3]) J. physic. Chem. 1, 149. — [4]) Amer. Chem. J. 18, 590.

worin *k* die Esterificationsgeschwindigkeit und *k'* die Verseifungsgeschwindigkeit bedeutet. Indessen konnte eine Constanz der Geschwindigkeitscoëfficienten nicht beobachtet werden, vielmehr fielen die so erhaltenen „Constanten“ fortwährend. *H. G.*

G. Carrara e U. Rossi. Catalisi dell' acetato di metile per mezzo dei sali di alcune basi a funzione mista [1]). — In der Arbeit werden die Affinitätsconstanten einer Anzahl von Basen bestimmt, dieselben sind in folgender Tabelle enthalten:

Base	*k*
Thioharnstoff	0,00030
Propionitril	0,00047
Acetamid	0,00079
Harnstoff	0,00400
Dimethylthetin [2]) (aus Chlorid)	0,00523
„ („ Bromid)	0,00571
Dimethyl-α-propionylthetin (aus Bromid)	0,00604
Betain (aus Chlorid)	0,01720
„ („ Bromid)	0,01820
Asparaginsäure	0,23000
Dimethyl-β-propionylthetin (aus Bromid)	0,35500
Asparagin	0,40000
Glycocoll	0,74000
Thiazol	0,86000

Bs.

G. Gennari. Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung in organischen Lösungsmitteln [3]). — 1. Der Verfasser hat die Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester mit Natronhydrat und Natriumalkoholat in Alkohol und von Essigsäuremethylester mit denselben Mitteln und in demselben Lösungsmittel bestimmt. Es stellte sich dabei heraus, dafs auch im organischen Lösungsmittel die Gleichung $AC = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$ Gültigkeit besitzt. In Methylalkohollösung dagegen geht die Verseifung nur in ganz beschränktem Mafse vor sich und bleibt dann stehen, um erst auf Zusatz von wenig Wasser wieder in Gang zu kommen. Man müfste eigentlich annehmen, dafs die Verseifungsgeschwindigkeit mit der elektrolytischen Dissociation zusammenhänge, es scheinen aber da noch andere noch nicht erkannte Verhältnisse mitzu-

---

[1]) Atti Lincei Rom. **6**, II, 219—226. — [2]) Ueber die Thetine siehe: Carrara, Att. 1893, 1. Sem., 180; Ber. **26**, Ref. 409. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 436—440.

spielen, da sonst in Methylalkohol wegen seiner stärker dissociirenden Kraft die Verseifung schneller vor sich gehen müfste als in Aethylalkohol. *Ltm.*

James Walker und Sidney A. Kay. Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wässerigem Alkohol[1]). — Verfasser untersuchten die Geschwindigkeit der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff in reinem Wasser und auf Zusatz von 10, 30, 50, 70 und 90 Vol.-Proc. Alkohol. Es zeigte sich, dafs der Alkohol einerseits die Geschwindigkeit vermindert, indem er die Dissociation des Ammoniumcyanats herabdrückt und somit die Zahl der activen Moleküle vermindert; andererseits vermehrt er die Geschwindigkeit, mit der die Ionen reagiren. Da der zweite Einflufs den ersteren überwiegt, so nimmt im Allgemeinen die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung um so mehr zu, je mehr Wasser durch Alkohol ersetzt wird. Unter Berücksichtigung der umgekehrten Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumcyanat und auch des Dissociationsgrades ergab sich eine Uebereinstimmung der Reaction mit dem Gesetze der Massenwirkung. Aehnlich wie Alkohol beschleunigen die Bildung des Harnstoffs: Methylalkohol, Aceton, Glycol, Glycerin und Rohrzucker. Die Aenderung des Gleichgewichtes zwischen Ammoniumcyanat und Harnstoff mit der Temperatur führte zur Berechnung der Wärmetönung der Reaction; danach ist die Umwandlung von Ammonium und Cyansäureionen in Harnstoff von einer Wärmeentwickelung von 5000 cal. pro g-Molekül begleitet. *Br.*

Natale Vianello Moro. Sulla velocità di formazione dei xantogenati alcalini[2]). — Verfasser untersuchte die Geschwindigkeit, mit welcher Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat in alkoholischer Lösung xanthogensaures Kali bilden und fand, dafs den Geschwindigkeitsconstanten zufolge die Reaction eine solche zweiten Grades ist. *Br.*

Heinrich Trey. Ein weiterer Beitrag zur Birotation der Glycose[3]). — Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung einer früheren[4]) über denselben Gegenstand. Auf Grund der Versuche hatte Verfasser geschlossen, dafs die Ursache des Rotationsrückganges in einer intramolekularen Configurationsänderung zu suchen sei, welche Ansicht später von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, sowie von E. O. v. Lippmann vertreten wurde.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 177, S. 75—76; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 787. — [2]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 494—501. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 424—463. — [4]) Daselbst **18**, 193.

Die vorliegende sehr ausgedehnte Experimentaluntersuchung bezweckt, den Einflufs verschiedener Zusätze auf die Geschwindigkeit des Rotationsrückganges näher festzustellen. Es ergab sich als allgemeines Ergebnifs, dafs Säuren (Wasserstoffion) und Basen (Hydroxylion) — letztere enorm stark — den Rotationsrückgang katalytisch beschleunigen, undissociirte Stoffe dagegen den Rückgang verlangsamen. Dafs die Beeinflussung eine rein katalytische ist, ergab sich aus der Unveränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit vor und nach der Rotationsänderung, sowie aus der Unabhängigkeit des „Endwerthes“ der Rotation von dem Zusatz. Natronlauge scheint dagegen chemische Veränderungen hervorzurufen, da die Leitfähigkeit einer glycosehaltigen Natronlauge nur ca. 50 Proc. einer rein wässerigen beträgt und im Verlaufe von 65 Tagen auf ca. 35 Proc. der rein wässerigen sinkt. Parallel damit geht eine Aenderung der specifischen Drehung: Auf Zusatz von Natronlauge zu Glycoselösung sinkt die specifische Drehung momentan von ca. 100° auf den „Endwerth“ von ca. 51°, um dann langsam in 65 Tagen weiter auf 0° zu sinken. Bei Neutralsalzen ist die Geschwindigkeitsbeeinflussung als ein Compromifs zwischen der Verzögerung durch die neutralen Bestandtheile und der Beschleunigung durch hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyl resp. Wasserstoffion aufzufassen. Bis auf Chlornatrium, welches verzögerte, beschleunigten alle untersuchten Salze (Na_2SO_4, $NaC_2H_3O_2$, KNO_3, KaJ, NH_4Cl, NH_4CNS, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $AlCl_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $HgCl_2$, CdJ_2) den Rotationsrückgang, am stärksten die Magnesiumsalze. Natriumbicarbonat bewirkt starke Beschleunigung, Natriumcarbonat eine momentane Herstellung des Endwerthes, der sich (anders als bei Natronlauge) nicht weiter ändert. Das (alkalisch reagirende) Kaliumcyanid bewirkt eine allmähliche Verminderung der spec. Rotation bei 26°, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit auf ca. 50 Proc. des ursprünglichen Werthes sinkt. Aehnlich verhält sich Ammoniak. Natriumsulfat kann sowohl beschleunigend, wie verzögernd wirken, je nach der Concentration der Glycoselösung und des Natriumsulfats. Salzsäure und Schwefelsäure beschleunigen den Rotationsrückgang. Kleine Zusätze von Chlornatrium erhöhen die Wirkung der Salzsäure, gröfsere hemmen. Zusatz von Sulfaten zu Schwefelsäure verringert die Beschleunigung. Schwache Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Schwefelwasserstoff) wirken schwach verzögernd. Offenbar überwiegt hier der verzögernde Einflufs des undissociirten Antheils. Auffallender Weise beschleunigt die sehr schwache Kakodylsäure. Zusatz von Methylalkohol, Rohrzucker oder Aceton verlangsamt den Rotations-

rückgang. Cadmiumjodid und Salzsäure beschleunigen in methylalkoholischer Lösung stärker als in wässeriger, Kaliumjodid dagegen weniger. (Salzsäure bewirkt in rein methylalkoholischer Lösung ein allmähliches Verschwinden der Rotation, wie Verfasser früher gefunden hatte.) In einem Gemenge von Methylalkohol und Wasser beschleunigt Salzsäure weniger als in reinem Wasser. Der Endwerth der specifischen Rotation hängt vom Lösungsmittel ab. Er beträgt in Wasser ca. 50°, in Methylalkohol ca. 62°, in Aceton ca. 66°. Von der Temperatur hängt der Endwerth nur weniger ab. Aus der Beeinflussung des Rotationsrückganges, sowie aus Messungen über die innere Reibung ergab sich, dafs Lösungen von Glycosehydrat und -anhydrid nicht identisch sind. *Lt.*

W. Loewenthal. Zur Kenntnifs der Spontanemulgirung von fetten Oelen [1]). — Anknüpfend an eine Beobachtung Gad's (Du Bois-Reymond's Arch. 1878, S. 181), dafs ranziges Oel in verdünnter Sodalösung ohne äufsere mechanische Beihülfe eine Emulsion bildet, untersuchte der Verfasser die näheren Bedingungen für das Auftreten dieser Erscheinung. Es zeigte sich, dafs für die Emulsionsbildung eine 0,06- bis 0,18 proc. Natriumcarbonatlösung am geeignetsten ist; bei einer 0,15 proc. Sodalösung müssen mindestens 6 Proc. Oelsäure im Olivenöl vorhanden sein; bei Gegenwart von 1 Proc. Chlornatrium in 66 Proc. Soda genügt schon ein Oelsäuregehalt von 2,3 Proc. Durch Zusatz von Seifenlösung wird die emulgirende Kraft der Soda-Salzlösung gesteigert. Ein Kochsalzgehalt, welcher 6 Proc. übersteigt, wirkt auf die Emulgirung störend, kann aber durch Gegenwart von Galle compensirt werden. Die beste Spontanemulsion tritt bei Olivenöl oder Rüböl bei Gegenwart von 9 Proc. Oelsäure in einer 0,66 proc. Sodalösung ein. Ricinusöl emulgirt nicht. *Br.*

Walther Lippert. Zur Kenntnifs der durch Oele verursachten Selbstentzündungen [2]). — Während, wie Kifsling fand (Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 44), leinöldurchtränkte Faserstoffe nur selten ohne äufsere Wärmezufuhr sich von selbst entzünden, bemerkt der Verfasser, dafs durch Kochen mit geringen Mengen von Blei- und Manganoxyden das Vermögen des Leinöls, Sauerstoff aufzunehmen, bedeutend beschleunigt wird; bereits nach 20 Stunden zeigten mit Metalloxyden behandelte Leinöle das Maximnm der Sauerstoffaufnahme, wobei durch besondere Versuche festgestellt wurde, dafs die Sauerstoffaufnahme für alle

---

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1897, S. 258—269. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 434—436.

Leinöle annähernd gleich ist. Die schnellere Oxydation dieser Oele hat auch eine gröfsere Wärmeentwickelung zur Folge: die zum Filtriren von Lacken und Fixativen benutzte Watte entzündete sich nach dem Auspressen bei genügender Luftzufuhr regelmäfsig von selbst; zuerst verkohlten dabei die inneren Wattepartien unter bedeutender Temperatursteigerung, dann erfolgte Entzündung, sowie die pyrophore Kohle mit der Luft in Berührung kam; während der Verkohlung treten unangenehm riechende Dämpfe auf. Verfasser meint, dafs viele Brände in Malerwerkstätten auf derartige Selbstentzündung firnifsdurchtränkter Lappen zurückzuführen seien. *Br.*

Friedrich Hoffmann. Ein Beitrag zur Selbstentzündung von pflanzlichen Nähr- und Futterstoffen [1]). — Verfasser beschreibt Versuche, die er speciell mit Kleie angestellt hat, um die Frage der Selbstentzündung näher zu beleuchten und stellt die Thatsachen zusammen, die den Verlauf der Selbsterwärmung und Selbstentzündung von in grofsen Massen gelagerter Kleie charakterisiren. Durch diese Versuche, die zwar die Materie nicht völlig erschöpfen, ist die Möglichkeit der Selbstentzündung von Kleie festgestellt und sind auch die Bedingungen, unter denen eine solche erfolgen kann, ermittelt. *Tr.*

---

[1]) Wochenschr. Brauerei **14**, 455—458; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 960—961.

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Pumpen und Gebläse.

F. Krafft u. H. Weilandt. Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts [1]). — Verfasser haben ihre Arbeit [2]) über die eigentliche Vacuumdestillation fortgesetzt und fanden die Vermuthung bestätigt, dafs bei dem Vacuum des Kathodenlichts ein Schmelzen der hochschmelzenden aromatischen oder heterocyklischen Verbindungen nicht mehr eintritt, sondern unmittelbar deren Sublimation. Benzil zeigt im Vacuum den Siedepunkt 104 bis 105°, Benzophenon (bei gewöhnlichem Druck, Siedep. 306°) 95°. Anthracen sublimirt bei 103 bis 104°, das Alizarin bei rascher Sublimation bei 153°. Phenanthren verflüchtigt sich bei 95 bis 96°. Reten (Schmelzp. 98,5°) zeigt den Siedep. 135°, dagegen Chrysen (Schmelzp. 250°) den Sublimationsp. 169°. Auch manche andere sauerstoffhaltige Derivate der Benzolreihe geben gute Resultate. Es sublimirten beim Vacuum des Kathodenlichtes: Salicylsäure bei 75 bis 76°, Pyrogallol bei 105 bis 106° und Camphersäure ohne jede Wasserabspaltung bei 163 bis 164°. — Caffeïn sublimirt bei 116°, Theobromin dagegen erst bei 156°. Antipyrin siedet im Vacuum bei 141 bis 142°. Auch das sehr complicirt zusammengesetzte Codeïn gab einen scharfen Siedep. von 179°. Für manche Alkaloide dürfte diese Methode daher mit Vortheil anzuwenden sein. Chinin sublimirt leicht schon bei 170 bis 180° (Badtemperatur), bei rascher Temperaturerhöhung tritt bei 210° Sieden unter Zersetzung ein. Morphin verflüchtigt sich bei 191 bis 193°. Indigo kann nur in besonders gereinigten

---

[1]) Ber. 29, 2240—2245. — [2]) Daselbst, S. 1316.

Präparaten ohne Zersetzung sublimirt werden und verflüchtigt sich dann bei 156 bis 158°. Harnstoff sublimirt gut bei einer Badtemperatur von 125°, wobei allerdings das Thermometer (zuletzt 106°) keine Constanz aufwies. Thioharnstoff sublimirte bei einer Badtemperatur von 150 bis 160°, während das in die sublimirende Substanz eingeführte Thermometer 98 bis 99° anzeigte. Harnsäure verflüchtigte sich selbst bei einer Badtemperatur von 400° nicht, doch trat dann geringe Zersetzung ein. — Zum Schlufs besprechen Verfasser noch ausführlich ihre Erfahrungen in der Handhabung und Arbeitsfähigkeit der von ihnen benutzten Babo-schen Quecksilberluftpumpe, die sehr befriedigend waren. *Mr.*

B. B. Boltwood. On a simple automatic Sprengel pump [1]. — Der Verfasser beschreibt eine Quecksilberluftpumpe nach dem Princip von Sprengel. Dieselbe arbeitet mit Hülfe einer Wasserstrahlluftpumpe continuirlich. Der Apparat zeichnet sich von dem von Kahlbaum und Babo construirten durch gröfsere Einfachheit aus. *v. Lb.*

Gustav Eger [2]) giebt eine Quecksilberluftpumpe mit Sammelgefäfs für die ausgesaugten Gase an. Ein Fallrohr mündet in die Sammelvorrichtung. Diese steht einerseits mit einem Behälter zur Aufnahme der Eudiometerröhre, andererseits mit einem Sammelgefäfs für das Quecksilber abschliefsbar in Verbindung. *Ps.*

H. Boas. Selbstthätige Quecksilberfallpumpe [3]. — Eingehende Beschreibung einer Sprengel'schen Luftpumpe mit mehreren Fallrohren. Die Einzelheiten lassen sich ohne die Figuren nicht wiedergeben. Die Arbeitsweisen einer Töpler- und einer Sprengelpumpe unterscheiden sich dadurch, dafs die Töplerpumpe bei *hohen* Verdünnungen langsamer arbeitet, weil die Hubzeit constant bleibt; dagegen arbeitet eine Sprengelpumpe bei hohen Verdünnungen vortheilhafter, weil die Fallzeit der Quecksilbertropfen im Fallrohr mit dem Luftdrucke abnimmt. *Bs.*

J. Precht. Ueber eine Abänderung der von Babo'schen Quecksilberluftpumpe zur Erzeugung hoher Luftverdünnungen [4]. — Der Verfasser hat an der Luftpumpe von Babo einige Kautschukdichtungen durch Schliffe und Schmelzverbindungen ersetzt. Ferner hat er das Manometer durch ein aufsteigendes Rohr geschützt. Den Luftzuführungshahn hat er zur Ermöglichung

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 76—78. — [2]) D. R.-P. Nr. 87449 v. 6. October 1895; Ber. 29, 730. — [3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16, 146—151. — [4]) Ber. 29, 1142—1145.

feinererer Einstellung mit einem Hebel versehen. Er erzielt so einen Druck von 0,00071 mm, gemessen mit dem Manometer von Mac Leod. *v. Lb.*

H. Henriet. Nouvelle pompe à mercure, sans robinets ni joints mobiles [1]. — Beschreibung eines neuen Modells einer Quecksilberluftpumpe, die alle Hähne und Ventile vermeidet, dafür aber den Nachtheil einer sehr grofsen Höhe hat. Im Uebrigen bietet die Construction nichts wesentlich Neues. *Bs.*

G. Jaumann. Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen [2]. — Die Beschreibung des Apparates läfst sich in Kürze nicht wiedergeben und es mufs deshalb auf das Original verwiesen werden. *Bs.*

M. G. Berlemont. Modificirte Wasserstrahlpumpe [3]. — Verfasser hat diese Pumpe theils aus Metall, theils aus Glas construirt und so eingerichtet, dafs man sie zwecks Reinigung leicht auseinandernehmen kann. Die Pumpe gestattet ferner eine genaue Einstellung auf einen möglichst luftverdünnten Raum. *Tr.*

J. Wetzel. Ueber eine neue Wasserstrahlluftpumpe [4]. — Die neue Wasserstrahlluftpumpe unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von anderen Constructionen, dafs bei derselben von der saugenden Wirkung des fallenden Strahles eine mehrfache Anwendung gemacht wird. Sie verbraucht daher weniger Wasser und leistet in kürzerer Zeit gröfsere Arbeit als andere Constructionen. Unterhalb des ersten Injectors befindet sich eine kugelförmige Erweiterung, welche einen capillaren Ausflufs hat und dann in das Abflufsrohr mündet. Das unter Druck fallende Wasser wird also beim Passiren der Pumpe zuerst im oberen und sodann im unteren Injector seine Saugwirkung ausüben. Die Wasserstrahlluftpumpe kann auch als Wasserstrahlgebläse Verwendung finden. Sie ist zu beziehen durch die Fabrik chemischer Apparate von Max Kaehler u. Martini, Berlin W. *Mt.*

Greiner u. Friedrichs. Neue Wasserstrahlluftpumpe [5]. — Düse und Saugmantel sind zu einem Stück vereinigt und in das mit Schenkeln versehene Abflufsrohr eingeschliffen. Eine einzige Drehung des Hahnstopfens genügt, um Wasser und Luft gleichzeitig abzusperren, so dafs ein Zurücksteigen des Wassers unmöglich ist. *Hz.*

M. Stuhl. Ueber neue Wasserstrahlgebläse für Laboratoriumbedarf [6]. — Verfasser beschreibt zwei Modelle seiner Wasser-

---

[1] Compt. rend. 125, 22—23. — [2] Ann. Phys. 61, 204—205. — [3] Bull. soc. chim. 15, 917. — [4] Ber. 30, 537—538. — [5] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 550. — [6] Chemikerzeit. 20, 986.

strahlgebläse, die die angesaugte Luft im Glaspumpenkörper comprimiren, vom Wasser trennen und so im Stande sind, eine sehr energische blasende Wirkung hervorzubringen. Constructionseinzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. Den Vertrieb besorgt das glastechnische Institut von Max Stuhl, Berlin NW. *Mr.*

Hausmann. Kleiner Vacuumapparat für Laboratorien [1]). — Auf einem flach cylindrischen Porcellangefäſse mit breitem, plangeschliffenem Rande sitzt ein gut aufgeschliffener Glastrichter, der durch ein T-Stück mit der Luftpumpe verbunden werden kann. Der Apparat kann in jedes Wasserbad eingesetzt werden. Er wird geliefert von der Firma Dr. Peters u. Rost, Berlin N. *Mt.*

E. G. Bryant [2]) macht in einer *Notiz über den Gebrauch der Geiſsler'schen Filterpumpe als Aspirator* darauf aufmerksam, daſs durch einen Apparat ein beliebig schneller und continuirlicher Luftstrom geleitet werden kann, wenn man das Saugrohr der Pumpe mit diesem Apparate verbindet. (Nicht neu, d. Ref.) Durch ein Stück Kautschukschlauch am Ende der Pumpe können Proben der angesaugten Luft in einer pneumatischen Wanne mit Ueberlauf gesammelt werden. *Ps.*

H. B. (H. Brearley?, der Ref.). Laboratory Lays [3]). — Ein gleichmäſsig saugender Aspirator zum Gebrauch bei Verbrennungen wird dadurch erhalten, daſs in dem unteren Tubus der dazu bestimmten Flasche ein nach abwärts gebogenes Hahnrohr angebracht wird, dessen Länge so bemessen wird, daſs gerade noch Luft durch die Apparate gesaugt wird. Der Druck, der das Wasser aus der Aspiratorflasche zu drängen strebt, setzt sich aus dem der Atmosphäre und dem der Säule vom unteren Ende obiger Hahnröhre bis zum Boden der Flasche zusammen, derjenige, welcher das Wasser in die Flasche zurückzudrängen strebt, ist der Druck der Atmosphäre. Der resultirende, nach unten wirkende Druck bleibt also so lange derselbe, als noch Wasser in der Flasche ist, und in dieses die mit dem Kohlensäureapparate etc. verbundene, bis zum Boden reichende Röhre taucht. Zwischen dieser Röhre und den anderen Apparaten ist noch ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Die Flasche kann nach ihrer Entleerung durch eine Hahnröhre wieder mit Wasser gefüllt werden. Dabei muſs eine dritte, in den Stopfen eingesetzte Röhre, die sonst geschlossen ist, geöffnet werden. Das aus der Flasche tropfende Wasser flieſst

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 352. — [2]) Chem. News 74, 230. — [3]) Daselbst, S. 225—227.

in den Gasometer. — Ein Gasauslöscher besteht aus einer Flasche, durch deren Stopfen eine kurze Einleitungsröhre für das Gas, eine längere auf und ab verschiebbare für seinen Austritt und ein nach dem Principe des obigen Aspirators eingerichteter Scheidetrichter gehen. Je 100 aus dem Scheidetrichter niederfallenden Tropfen entspricht ein Theilstrich an der Flasche. Man kann dann aus der Zeit, während der die Flamme noch brennen soll, berechnen, bis zu welcher Marke die Flasche nach deren Verlauf gefüllt sein wird. Schiebt man das untere Ende der beweglichen Röhre bis zu dieser Marke, so wird, wenn die Flüssigkeit diese erreicht, die Flamme erlöschen. — Zur schnellen Filtration feiner Niederschläge wird Asbestfilz empfohlen, den man auf eine durchlöcherte Platte in den Trichter legt. Die Filtration darf z. B. durch völliges Ablaufen der Flüssigkeit nicht unterbrochen werden, da sonst beim Wiederbeginn das Filtrat trübe läuft. Aus dieser Ursache wird häufig im bearbeiteten Chrom- und Wolframstahl zu wenig Kohlenstoff gefunden. Asbest kann man sehr bequem durch Papierbrei, zu dessen Herstellung Abfälle von weichem, aschenlosem Filtrirpapier benutzt werden, ersetzen. Dieses Filter ist viel zum Trennen des durch Brom und Ammoniak erhaltenen Manganniederschlages benutzt worden. Damit die aufgegossene Flüssigkeit den Brei nicht aufrührt, läfst man sie auf ein auf seine Mitte gelegtes Stück Filtrirpapier fliefsen. Filze sind besonders da angebracht, wo der Niederschlag krystallinisch ist und wenig Flüssigkeit enthält, oder wenig oder gar nicht gewaschen zu werden braucht. Die rasche Filtration ist besonders dadurch bedingt, dafs der Trichterstengel voll Wasser ist. Bei kleinen Papierfiltern kann man dies dadurch erreichen, dafs man das Filter, nachdem die Trichterröhre mit dem Finger verschlossen worden ist, an einer Seite kräftig etwas in die Höhe zieht und, wenn die Röhre gefüllt ist, wieder hinabstöfst. *Ps.*

Gasapparate.

Douglas Herman. Ueber Vergiftung durch Gase, deren Verhütung und Heilung [1]). — Wenn man genöthigt ist, einen Raum zu betreten, in dem man gefährliche Gase vermuthet, so schütze man sich durch eine geeignete Vorrichtung. Verfasser schlägt einen gewöhnlichen Respirator vor, aus dem der Schwamm entfernt und die Luftlöcher mit einer Luftzufuhr verbunden sind.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 247—248.

Um noch einige bei dieser Methode vorhandene Uebelstände zu beseitigen, schlägt Verfasser weiter vor, ein Luftkissen, wie es bei Brin's Sauerstoff-Respirator benutzt wird, zu verwenden, die Luftzufuhr geschieht auf der einen Seite, während der Ueberschuſs von Luft mit der ausgeathmeten Luft am oberen Theile entweicht. Die Luftzufuhr geschieht mittelst eines Gebläses. Bezüglich der Behandlung von Personen, die mit Gas vergiftet sind, schlägt Verfasser vor, frischen Sauerstoff den Lungen zuzuführen, z. B. aus einem Cylinder mit comprimirtem Sauerstoff, indem man den Sauerstoff in den Mund einleitet und die Lippen um den Schlauch fest anhält. Durch abwechselndes Schlieſsen und Oeffnen der Nasenlöcher oder durch einen, Nase und Mund bedeckenden Respirator kann man gleichfalls nützlich wirken, ebenso durch einen leichten Druck auf die Brust bei offenen Nasenlöchern. *Tr.*

J. Asbeck. Gasapparat für Laboratorien [1]). — Beschreibung eines einfachen Apparates zur Erzeugung von Gas sowohl für Bunsenbrenner als auch für Leuchtzwecke. Luft unter dem nöthigen geringen Ueberdruck wird durch eine längere in einem guſseisernen Kasten mit horizontalen Scheidewänden befindliche Schicht von mit Gasolin getränkter Baumwolle geleitet; das brennbare Gemisch geht alsdann durch ein Sicherheitsgefäſs, welches mit etwa 50 Stück Drahtgeflechten gefüllt ist und das Zurückschlagen einer Explosion bis ins Gaserzeugungsgefäſs verhindern soll. Der Verfasser hat einen solchen Apparat seit $1^1/_2$ Jahren in Gebrauch und glaubt, daſs derselbe allen Anforderungen entspricht. *Bs.*

Pietro Bartolotti. Laboratoriumsapparat zur Gasbereitung mit Leichtpetrolen [2]). — Verfasser empfiehlt für Laboratorien, die in Städten ohne Gasfabriken liegen, als bestes Brenn- und Beleuchtungsgas carburirte Luft. Der zur Herstellung der carburirten Luft dienende Apparat besteht aus zwei abwechselnd arbeitenden Luftgasometern und einem Carburator. Die Luftgasometer drücken Luft durch den Carburator, einen hohen Zinkcylinder, der mit Holzwolle gefüllt ist. Die Holzwolle, durch Auftropfenlassen von Gasolin oder Leichtpetroleum getränkt, bietet durch die groſse Oberfläche der durchstreichenden Luft Gelegenheit, sich genügend zu carburiren. Um ein Zurückschlagen der Flammen in den Carburator zu verhindern, wird der Gasstrom nach Austritt aus dem Carburator durch ein System von Drahtnetzen geleitet. *Fy.*

[1]) Chemikerzeit. 20, I, 21. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 1089; Gazz. chim. ital. 27, II, 335—347.

Thomas H. Norton[1]) berichtet *über einige neue Formen der Gasentwickler.* Bei der ersten Form wird die zu zersetzende Substanz in einen Behälter nach Art der Trockenthürme gebracht, dessen unterer Theil mehrmals durchlöchert ist. Mit diesen Löchern correspondiren solche des Gasreservoirs, das jenen Cylinder umgiebt und durch Einführen eines Kupferstabes in die Löcher mit ihm verbunden ist. Der Gasbehälter hat am oberen Theile zwei Nasen, die unter ebenso viele des äufseren Gefäfses, das die Säure aufnimmt, greifen und so den Auftrieb verhindern. Der ganze Apparat ist aus glasirtem Steingut gefertigt. Wenn die Gasentwickelung nachläfst, werden die beiden inneren Theile mehrmals gehoben und gesenkt, bis die Säure gut durchgemischt ist. — Ohne weiteres Zuthun bleibt die Säure bis zur Erschöpfung in folgendem Apparate gleichmäfsig, der aber weniger stabil und transportabel ist. Die Säure befindet sich in einer umgekehrten Flasche mit abgesprengtem Boden, durch deren Stopfen oben ein T-Rohr geht. Der eine Schenkel in der Flasche ist mit einem Bunsen'schen Kautschukventil versehen, der andere bis in den oberen Theil der Flasche verlängert und dort mit einem Kautschukventil geschlossen, das sich umgekehrt wie das Bunsen'sche durch Druck von aufsen öffnet. Wird der Gasauslafshahn an dem mit dieser Flasche durch den unteren Tubus verbundenen Trockenthurm, der die zu zersetzende Substanz enthält, geöffnet, so dringt die Säure durch das zuletzt beschriebene Ventil in den Thurm; wird der Hahn geschlossen, so drängt der Gasdruck die Säure durch das Bunsenventil in die Vorrathsflasche zurück. Aus dieser wird also von oben stets frische Säure in den Zersetzungsraum fliefsen, während die hier ausgebrauchte, specifisch schwerere Säure nach dem unteren Theile zurückgelangt. — Ein automatischer Chlorapparat besteht aus einem kupfernen Heifswassertrichter, der Wasser von 80° enthält und eine doppelt tubulirte Vorlage aufnimmt. Durch den einen Tubus wird sie zu zwei Dritteln mit Braunsteinstücken beschickt, der andere Tubus dient zur Gasableitung. Der Hals der Vorlage ist mit dem unteren Tubus einer Säurevorrathsflasche verbunden, die gehoben und gesenkt werden kann. Da die Säure in ihr sich bald mit Chlor sättigt, sollte man sie mit einer Flasche voll Natronlauge verbinden. *Ps.*

Von R. Barge[2]) wird *ein neuer Gasentwickelungsapparat* angegeben, nachdem folgende Forderungen für eine gute Con-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 1057—1061. — [2]) Chemikerzeit. 20, 955.

struction aufgestellt sind: die Materialien müssen voll ausgenutzt werden können. Die verbrauchte Säure mufs durch frische, möglichst während der Gasentwickelung, ersetzt werden können. Der Apparat mufs leicht transportabel, dabei sehr standfest sein, möglichst wenig zerbrechliche Theile haben und leicht gereinigt und beschickt werden können. Er darf keine Gummiverbindungen enthalten, die dauernd mit der Säure in Berührung sind. Das Gas mufs unter einem Drucke von mindestens 20 bis 30 cm Wassersäule austreten. — Der neue Apparat besteht aus einem nach oben ausgebauchten Gefäfse mit zwei engen Tubuli und einem mittleren weiten Tubus. In den letzteren ist ein Cylinder mit Gasableitungs-Hahnrohr eingeschliffen. Der Cylinder hat dicht unter dem Schliffe eine Einschnürung, auf der eine mehrfach durchbohrte Platte aus Hartgummi aufliegt. Daran schliefst sich ein röhrenförmiger Ansatz, durch den die aus dem mit Marmor etc. gefüllten Raume oberhalb der Gummiplatte kommende verbrauchte Säure ohne Mischung mit der frischen auf den Boden des Hauptgefäfses geleitet werden kann. Die frische Säure tritt durch ein 3 bis 4 mm weites Loch dicht oberhalb der Einschnürung in den Cylinder ein. Bis wenige Millimeter unter dieses Niveau wird das untere Ende des in dem einen seitlichen Tubus eingesetzten Fülltrichters, der zugleich als Steigrohr dient, hinuntergeschoben. Die verbrauchte Säure wird durch ein in den zweiten seitlichen Tubus eingesetztes Heberrohr entfernt. — Einen ähnliche Vorzüge aufweisenden, aber nicht so stabilen und nicht so leicht zu reinigenden und zu füllenden Apparat kann man sich aus einem gewöhnlichen Kipp'schen herstellen, wenn man den röhrenförmigen Ansatz der obersten Kugel so weit abschneidet, dafs er nur bis dicht unter die Verengung des unteren Theiles reicht, und wenn man in den unteren Tubus ein Heberrohr einsetzt. *Ps.*

E. W. Magruder. Eine neue Form des Wasserstoffentwicklers [1]). — Der Wasserstoff wird elektrolytisch entwickelt. Als Anode ist Zinkamalgam angebracht. Die Kathode ist in das Glas eingeschmolzen. Als Elektrolyt wird H_2SO_4 genommen. Da das Anodengefäfs mit dem Kathodenraum mit einem schräg nach unten laufenden Rohr in Verbindung steht, so können Sauerstoff oder fremde Gase nicht in den Kathodenraum gelangen, sondern steigen auf und entweichen durch eine Oeffnung im Stopfen, der den Anodenraum verschliefst. Dagegen fliefst die im Anoden-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 810—812.

raum gebildete concentrirte $ZnSO_4$-Lösung durch das schräge Rohr in den Kathodenraum und kann hier bequem durch einen Hahn abgelassen werden. *Mr.*

C. Aschman. Wasserstoff-Entwickelungsapparat [1]). — Dieser vom Verfasser benutzte Apparat besteht aus einer Saugflasche mit seitlichem Stutzen, die zu zwei Drittel mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Mittelst eines Hakens ist ein Zinkcylinder an einem Glasstabe befestigt, der sich in dem die Flasche verschliefsenden Gummikork auf- und abschieben läfst. Will man Wasserstoff entwickeln, so taucht man durch Bewegen des Glasstabes den Zinkcylinder in die Schwefelsäure ein. *Tr.*

W. W. Andrews. Selbstregulirender Gasentwickelungsapparat [2]). — Als Entwickelungsgefäfs wird ein Fresenius'scher Chlorcalciumthurm benutzt, dessen untere Oeffnung mittelst eines Gummischlauches mit dem Säuregefäfs in Verbindung gebracht wird. Bezugsquelle Max Kaehler u. Martini, Berlin W. *Mt.*

H. G. Schanche. Schwefelwasserstoffapparat [3]). — Derselbe besteht aus einer Mariotte'schen Flasche als Säurebehälter, unter der sich ein Chlorcalciumcylinder befindet, welcher zur Aufnahme des Schwefeleisens dient. Die Verbindung zwischen beiden Gefäfsen ist durch eine mit Quetschhahn versehene Röhre hergestellt, welche einen doppelt durchbohrten Gummistopfen des Cylinders passirt. Der Stopfen trägt eine zweite Röhre, die nach einer gewöhnlichen Waschflasche führt. Da man die Säure nur tropfenweise einfliefsen läfst und sie eine ziemlich hohe Schicht des Schwefeleisens passiren mufs, so findet nur geringer Materialverbrauch statt. Die Säure fliefst in den unter der Einschnürung befindlichen Theil des Cylinders und kann von hier als verbraucht abgezogen werden. *Hf.*

H. Witzel. Ein neuer Laboratoriumsapparat [4]). — Der Apparat dient zur Darstellung eines getrockneten oder gewaschenen Gases und besteht aus einer Combination eines Kipp'schen Gasentwicklers mit einer Wasch- und Trockenflasche, die derartig construirt ist, dafs ein Ueberspritzen der Wasch- oder Trockenflüssigkeit unmöglich ist. Der Apparat wird geliefert von Robert Schreiber, Frauenwald in Thüringen. *Tr.*

A. J. J. Vandevelde. Ueber einen neuen Apparat zur Reinigung der Gase [5]). — Der vom Verfasser beschriebene Apparat,

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 1049. — [2]) Allison College, Sackville, Canada; Chem. Centr. 68, II, 659. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, Ref. 868; Zeitschr. anal. Chem. 36, 369. — [4]) Chemikerzeit. 21, 536. — [5]) Daselbst, S. 445.

dessen Construction sich ohne Abbildung schwer beschreiben läfst, kann zum Trocknen und Reinigen von Gasen und besonders von Luft, z. B. bei Verbrennungsbestimmungen, benutzt werden und soll vor ähnlich construirten Apparaten den Vorzug haben, dafs die zum Reinigen dienende Flüssigkeitsmenge dem Durchgang der Gase keinen grofsen Widerstand entgegensetzt und die zum Trocknen der Gase angewendete Schwefelsäure sich leicht erneuern läfst. *Tr.*

Sebastiano Famulari. Bottiglia di lavaggio per i gas a doppio efetto [1]). — Der Gaswaschapparat besteht aus einer Flasche mit eingeschliffenem Aufsatz. Letzterer besteht aus einem Mantel, welcher in seinem oberen Theile, soweit er aus der Flasche ragt, kugelförmig ist, und aus einem durch den Mantel hindurchgehenden und kurz unter dem Mantel mündenden Rohre, durch welches das Gas eintritt. Das eindringende Gas drückt die in der Flasche befindliche Waschflüssigkeit in den Mantel. In Folge dessen mufs das Gas die Waschflüssigkeit zweimal, also in der Waschflasche selbst und in dem Mantel des Aufsatzes, durchströmen, bevor es aus einem Ansatzrohr des oberen kugelförmigen Theiles des Mantels entweichen kann. *Hf.*

J. Walter. Eine neue Waschflasche [2]). — Die gewöhnlichen Waschflaschen leiden bekanntlich an dem Uebelstande, dafs zwischen dem rasch emporsteigenden Gase und der Flüssigkeit eine zu kurze und zu geringe Berührung stattfindet. Diesem Mangel suchte Verfasser durch seine neue Waschflasche abzuhelfen. Das Gasleitungsrohr reicht bis auf den Boden der Flasche, wo es verengt und nach auswärts gebogen ist. Die Mündung befindet sich unter einer kleinen Glocke, die das eine Ende einer Glasspirale bildet, welche das Gaszuleitungsrohr umgiebt und an diesem befestigt ist. Die Waschflüssigkeit kann bis über das obere offene Ende der Spirale reichen oder es braucht auch nur so viel eingefüllt zu sein, dafs etwa ein Viertel der Anzahl der Windungen noch darüber hinausragen. Die Gasblasen, welche unter der kleinen Glasglocke austreten, gelangen in die Spirale und jede Blase schiebt in dieser ein Flüssigkeitssäulchen vor sich her, welches die innere Spiralwandung immer wieder von Neuem benetzt. Gas und Flüssigkeit treten am oberen Spiralende aus indem die Flüssigkeit immer vom Boden des Gefäfses nach oben geführt wird, findet eine fortwährende Circulation der Absorptionsflüssigkeit statt. — Die neue Waschflasche ist in drei

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 58—59. — [2]) J. pr. Chem. 55, 507—508.

Gröfsen durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *Mt.*

Frank Clowes. An apparatus for collecting the gases dissolved in water or other liquides [1]). — Der Verfasser hat einen ohne Zeichnung nicht näher zu beschreibenden Apparat zum Aufsammeln von Gasen, welche in Flüssigkeiten absorbirt sind, construirt. *v. Lb.*

E. Ducretet und L. Lejeune [2]) beschreiben einen *Hahn für Cylinder mit comprimirten oder verflüssigten Gasen*, der selbst bei schnellem Aufdrehen nur einen langsamen Austritt des Gases ermöglicht. Zu diesem Zwecke ist im Hahn ein besonders construirtes Ventil angebracht. *Ps.*

P. Soltsien. Universalexsiccator [3]). — Verfasser giebt einen Exsiccator an, der es ermöglichen soll, Substanzen nicht nur von unten, sondern auch von oben und unten zugleich mit Schwefelsäure zu trocknen. Er stellt in einen gewöhnlichen Exsiccator noch ein Glas, welches den zu trocknenden Körper über Schwefelsäure enthält, und füllt den Zwischenraum zwischen diesem Glase und dem Exsiccator bis zum oberen Rande des Glases mit H_2SO_4 an. (Der principielle Unterschied mit dem gewöhnlichen Exsiccator ist nicht zu erkennen. Aufserdem ist die Gefahr eines Ueberschüttens der H_2SO_4 in das innere Gefäfs leicht einzusehen. Der Ref.) *Fg.*

Max Kaehler. Exsiccatoren [4]). — Diese Exsiccatoren haben die Vorrichtung, das Trockenmittel oberhalb der zu trocknenden Substanz aufzustellen. Sie bestehen aus einem mit zwei nach innen liegenden Reifen versehenen Glascylinder von 16 cm Höhe und 13 cm innerem Durchmesser, nebst aufgeschliffenem Deckel und einem ringförmigen Glasgefäfs mit eingebogenem Rande zur Aufnahme der Schwefelsäure, des Chlorcalciums etc. Auf den unteren Ring des Glascylinders wird eine Platte aus porösem Thon gelegt, auf welche der Tiegel mit der auszutrocknenden Substanz gestellt wird. Zu beziehen ist der Apparat durch die Firma Kaehler und Martini, Berlin W. *Mt.*

O. Reitmair. Ein neuer Exsiccatoraufsatz [5]). — Zur Ermöglichung eines Luftwechsels bei gleichzeitiger Trocknung der eintretenden Luft hat Verfasser folgenden kleinen Apparat construirt. Durch einen Kautschukstopfen, der den Exsiccator verschliefst,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 210—211. — [2]) Compt. rend. 123, 810—811. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 842; Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3, 102—103. — [4]) Chemikerzeit. 20, 274. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 613.

ragt eine kleine Glasröhre, die eine seitliche Oeffnung trägt; oben ist die Röhre durch ein T-Rohr mit zwei kleinen Glasbirnen in Verbindung, und zwar so, dafs etwa aus dem Exsiccator beim Erwärmen austretende Luft durch concentrirte Schwefelsäure treten mufs, ebenso wie die bei der Abkühlung von aufsen eintretende. *Mr.*

Extraction und Destillation.

Jos. Habermann. Ein Apparat zur selbstthätigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern [1]. — Der Apparat besteht aus einem Kochkolben, von ca. 1 Liter Inhalt, als Dampfentwickler. Derselbe steht auf einem Stativ über einem Kochbrenner und ist durch einen zweimal durchbohrten Pfropfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Knierohr, welches zum Ableiten des Dampfes dient, durch die andere das gegen den Kochkolben stark verlängerte Condensationsrohr des kurzen Liebig'schen Kühlers, welches, bis etwa um ein Viertel Durchmesser des Kolbenbauches vom Boden des Kolbens abstehend, eingeführt ist. Das obere Ende des Kühlerrohres ist durch kurzen Kautschukschlauch, kurzes Glasrohr und einen Pfropfen, mit einer umgekehrt an dem Stativ befestigten Flasche in Verbindung gebracht. Zum Gebrauch wird der Dampfentwickler zu etwa zwei Drittel, die obere, umgekehrt ruhende Flasche fast vollständig mit Wasser gefüllt und dann erhitzt. Sinkt beim Fortdauern der Dampfentwickelung der Wasserspiegel im Kochkolben unter das Ende der Röhre des Kühlers, so fliefst, wenn die Dampfentwickelung nicht zu heftig ist, sehr bald etwas kaltes Wasser aus der Röhre in den Kochkolben, die Dampfspannung sinkt und es fliefsen reichlichere Mengen kalten Wassers aus dem Kühler und der oberen Flasche in den Kolben, was die Dampfspannung so weit vermindert, dafs das in der Vorlage angesammelte, warme Condensationswasser vollständig in den Dampfentwickler zurückgesaugt wird, worauf das Wasser des Kochkolbens nach ganz kurzer Zeit von Neuem ins Sieden geräth, u. s. f. *Mt.*

Ervin E. Ewell. Neue Form von Kühler für Destillation von Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt [2]. — Der Kühler besteht aus einer Blockzinnkühlschlange, welche mit zwei kupfernen Behältern umgeben ist. Der obere Kupfermantel wird vom Leitungswasser durchflossen, während der untere mit Eiswasser

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 244—246. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 398—399; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 4.

gefüllt ist, um eine vollständige Condensation der Dämpfe zu bewirken. Der Eiswasserkühlraum wird durch einen besonderen Behälter nach Bedürfnifs gespeist. Die Kühlschlange hat 24 Windungen in jeder Kühlkammer von $^{3}/_{5}$-zöll. Blockzinnrohre; jede Kühlkammer bietet 220 Quadratzoll Kühlfläche dar. Das Siedegefäfs wird auf eine wenig Quecksilber enthaltende Platte gestellt, welche mit Dampf geheizt ist. *Hf.*

R. Walther. Ein neuer Kühler[1]). — An Stelle des in vielen Beziehungen unhandlichen Kühlers nach Liebig empfiehlt Verfasser folgende Construction: Zwei Röhren, von denen die äufsere 2 cm, die innere 1,2 cm weit ist, werden unten mit einander verlöthet, der Zwischenraum wird vom Kühlwasser bestrichen und zwar so, dafs durch eingelegte Metallstreifen das von oben eintretende Wasser zunächst die eine Hälfte abwärts strömt, um dann wieder aufsteigend durch einen mit dem Zuflufs in gleicher Höhe befindlichen Abflufs entfernt zu werden. Die Länge der Kühlfläche beträgt bei 19 cm Höhe des ganzen Apparates 16 cm, das Condensationsrohr ragt etwas hervor, eine seitliche Oeffnung gestattet beim etwaigen Aufsetzen eines Tropftrichters den Gasen Austritt. Der Kühler wird durch Kautschukstopfen als Rückflufskühler bis dicht unter den Zuflufs in den Kolben eingesetzt, so dafs das Ganze stabil genug ist und nicht durch Klammern gehalten zu werden braucht. Bezugsquelle: Dr. Bender und Dr. Hobein, München. *Mr.*

Keating Stock. Ein neuer Extractionsapparat, in welchem das Lösungsmittel beim Siedepunkt einwirkt[2]). — In einen Siedekolben taucht durch den Hals eine Röhre von 12 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser. Am Boden des Rohres ist eine Oeffnung von 5 mm Durchmesser, in 4 cm Höhe davon eine solche von 7 mm, durch die die Dämpfe eintreten. In dem Rohr ist ein engeres Rohr, das unten ausgezogen ist und dessen ausgezogener Theil durch die Bodenöffnung der weiteren Röhre ragt. In die engere Röhre kommt auf ein Baumwollefilter oder auf Papierbrei die zu extrahirende Substanz, in den Kolben das Lösungsmittel. *Mr.*

Giulio Morpurgo. Ein neuer Perforator[3]). — Der vom Verfasser construirte und für Alkaloidbestimmungen benutzte Apparat besteht aus einer 20 cm langen und 5 cm breiten Röhre, die am unteren Ende in ein 10 cm langes und 1 cm weites Glasrohr ausläuft. Das obere Ende des Rohres ist mit einem Stöpsel

[1]) Chemikerzeit. 20, 462. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 107—108. — [3]) Pharm. Post 30, 243.

verschlossen und durch ein in diesen eingesetztes Glasrohr mit dem Rückflufskühler verbunden. Im Inneren des Perforators ist ein 10 cm langes und 1,5 cm weites Reagensrohr, in welches die zu perforirende Flüssigkeit gebracht wird, eingehängt und in dieses Reagensrohr ist ein Glockentrichter eingesetzt, dessen Glocke sich unter dem in den Stöpsel des äufseren Gefäfses eingesetzten, mit dem Rückflufstrichter verbundenen Glasrohr befindet. *Tr.*

Heinrich Göckel. Ein allgemein verwendbarer Extractionsapparat [1]). — Verfasser hat einen Apparat construirt, der sowohl die Extraction von festen Körpern als auch von Flüssigkeiten mit leichteren oder schwereren Lösungsmitteln gestattet. Der Apparat besteht aus einem nach unten verengten cylindrischen Gefäfse mit einem seitlichen Rohre. In dieses cylindrische Gefäfs pafst ein zweites Gefäfs mit drei Löchern und je drei Führungsknötchen, und in dieses zweite Gefäfs wird schliefslich ein Trichter mit verlängertem und unten schräg abgeschnittenem Rohr oder ein weiteres cylindrisches, unten mit einer Oeffnung versehenes Gefäfs eingesetzt, je nachdem Flüssigkeiten mit specifisch leichteren oder schwereren Lösungsmitteln extrahirt werden sollen. Der Apparat ist zu beziehen bei C. Gerhardt, Bonn. *Tr.*

J. Katz. Ein verbesserter Perforator zum continuirlichen Auslaugen von Flüssigkeiten [2]). — Der vom Verfasser empfohlene Perforator unterscheidet sich von dem Soxhlet'schen Extractionsapparat nur dadurch, dafs das Ablaufrohr nicht am Boden des Extractionsrohres, sondern in der Höhe von 7 bis 8 cm angebracht ist. In den Apparat ist ein Glockentrichter eingesetzt; der im Apparat verdampfende Aether gelangt in den Trichter. Der Apparat ist von Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. *Tr.*

J. Hall. Ein einfacher Fettextractor [3]). — Der zu Fettbestimmungen in Milch dienende Extractor besteht aus einer flachen Schale aus dünnem Kupfer, die am Boden einen Stutzen trägt, der entweder mit einer einfachen Kappe oder mit einer Art Gooch'schem Tiegel verschlossen werden kann. Beim Gebrauch wird der Stutzen mit der einfachen Kappe verschlossen; die Milch wird in der Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann der Rückstand bestimmt. Man vertauscht darauf die gewöhnliche Kappe mit der durchbohrten und mit Asbest beschickten Kappe und giebt erstere in die

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 683. — [2]) Pharm. Zeitg. **42**, 708. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 586.

Schale. Man behandelt nun den Rückstand in der Schale mit dem siedenden Lösungsmittel, Aether oder Benzin. Die Fettlösung sammelt man in einem kleinen Becherglase, trocknet dann das Fett und wägt. 50 ccm Lösungsmittel sind zum Extrahiren des Fettes ausreichend. *Tr.*

Emil Diepolder. Ein neuer Extractionsapparat [1]). — Es wird ein neuer Apparat zum selbstthätigen Extrahiren von Flüssigkeiten beschrieben, der sich besonders zur Gewinnung solcher Substanzen, welche schwer in das Extractionsmittel gehen, oder zum Ausziehen solcher Flüssigkeiten eignet, die im Scheidetrichter Emulsionen ergeben. Der Apparat gestattet es, während der Extraction Reagentien zur extrahirenden Lösung zu setzen und so gebildete Körper aus der Flüssigkeit zu entfernen, während der Extraction zu rühren und bei beliebigen Temperaturen zu arbeiten. Die Einrichtung des Apparates geht aus einer der Arbeit eingefügten Zeichnung hervor. *Hz.*

Traugott Günther. Ein neuer Extractionsapparat [2]). — Der Apparat ist für fünf gleichzeitige Extractionen eingerichtet. Er besteht aus einem aus Winkeleisen hergestellten Fufsgestell, dessen oberer wagerechter Schenkel als Auflager für die die Extractionskolben tragenden Asbestplatten eingerichtet ist. Diese Asbestplatten erhalten eine weitere Unterstützung durch eiserne Querleisten, die zwischen dem Standplatze je zweier benachbarter Kolben angenietet sind. Ueber dem Fufsgestelle erhebt sich der gleichfalls aus Winkeleisen verfertigte Rahmen, dessen Schenkel zwei verticale Holzstäbe tragen, in denen die Kühler, durch verticale Stützen verstellbar, befestigt werden. Der Apparat ist zu beziehen durch Wilhelm Schmidt in Giefsen. *Mt.*

Emil Marx. Neue Laboratoriumsapparate [3]). — 1. *Einfacher Extractionsapparat.* In eine weithalsige Flasche, die zur Aufnahme des Lösungsmittels dient, ist ein Becherglas eingehängt, durch dessen Boden ein heberartiges Ueberlaufrohr hindurchgeht. Die Flasche ist verschlossen und steht mit dem Rückflufskühler in Verbindung, das Becherglas dient zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz und ist mittelst eines Platindrahtes am Stopfen der Flasche befestigt. 2. *Einfacher Extractionsapparat für gröfsere Quantitäten.* Dieser Apparat besteht aus einer Woulff'schen Flasche, die oben zwei und am Boden seitwärts einen seitlichen Tubus besitzt und mittelst zweier gebogener Glasröhren mit einem

---

[1]) Ber. 30, 1797—1798. — [2]) Chemikerzeit. 21, 169—170. — [3]) Daselbst 20, 616.

Kolben verbunden ist. Die Woulff'sche Flasche dient zur Aufnahme der Substanz, der Kolben zur Aufnahme des Lösungsmittels. *Tr.*

Peters und Rost. Neue Laboratoriumsapparate[1]). — Verfasser beschreiben zunächst einen neuen *Rückflufsdestillator*, der nach Angabe von Fresenius (Offenbach) construirt ist, und der durch geeignete Anbringung eines Hahnes auch als Destillationskühler benutzt werden kann. Ein gleichfalls angegebener verbesserter *Extractionsapparat* hat den grofsen Vortheil, dafs sich das eigentliche Extractionsgefäfs gänzlich innerhalb eines weiteren Rohres befindet und bequem herausgenommen werden kann; durch diese Anordnung wird die grofse Zerbrechlichkeit, die einen Nachtheil des Apparates von Soxhlet darstellt, vermieden. Ferner beschreiben Verfasser einen einfachen *Schüttelapparat* für die Phosphorsäurebestimmung, der sich durch Einfachheit und geringen Kraftverbrauch auszeichnet, besondere Originalität aber nicht aufweist. Die Kraft liefert ein Heifsluftmotor. Einzelheiten der Apparate, die von der Firma Peters und Rost, Berlin N, vertrieben werden, sind im Original nachzusehen. *Mr.*

Charles Dicker[2]) kühlt bei seinem Destillationsapparat das Destillat dadurch gehörig ab, dafs er durch die Flüssigkeit, die durch eine conische Kühlhaube aus den Dämpfen condensirt ist, in einer Tropfrinne das Kühlmittel sofort bei dessen Eintritt in den Apparat strömen läfst. *Ps.*

A. Tixier, Chenal-Ferron-Douilhet u. Co. Neuer Fractionirapparat für Laboratorien und Industrie[3]). — Das Princip des Apparates besteht darin, die von einer siedenden Flüssigkeit ausgehenden Dämpfe theilweise oder völlig zu condensiren und die vollkommene Destillation der abgekühlten Dämpfe durch die unmittelbar darauf gebildeten Dämpfe zu bewirken. Verfasser geben eine Reihe von Belegen, bei denen sie Mischungen von verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, Aether, Wasser, Aceton, Methylalkohol etc., der Destillation unterwarfen. Der Apparat ist auch für die Grofsindustrie anwendbar und patentirt. Eine genaue Beschreibung ist ohne Abbildung unmöglich, es sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen. *Tr.*

Leopold Gans[4]) beschreibt einen *Destillationsaufsatz für fractionirte Destillation von Petroleum etc.* Der Apparat, der für

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 485—486. — [2]) D. R.-P. Nr. 84625 vom 27. Mai 1894; Ausz. a. d. Patentschr. 17, 72. — [3]) Bull soc. chim. [3] 17, 392—395. — [4]) Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1895, Nr. 31, S. 3; Ref.: Chem. Centr. [4] 8, I, 347.

mehr als 100 ccm benutzt werden soll, hat eine Kugel, in die zwei sich nicht ganz berührende Halbkugeln oben eingeschmolzen sind. *Ps.*

Francis Edward Matthews. Apparatus for „Steam Destillation"[1]). — Für Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser, hat der Verfasser einen Wasserdampfdestillationsapparat zusammengesetzt, der aus einem Kolben besteht, in dem die Substanz mit Wasser gekocht wird. Dieser Kolben ist mit einem gewöhnlichen Destillationskolben, der als Vorlage dient, verbunden. Letzterer ist bis zum Ansatzrohr mit Wasser gefüllt und mit einem Rückflufskühler versehen, dessen Kühlrohr unter die Oberfläche des Wassers taucht. Für den Eintritt des Dampfes befindet sich im Kühlrohr eine seitliche Oeffnung. Die condensirte Flüssigkeit verdrängt ihr gleiches Volumen Wasser, das durch das seitliche Ansatzrohr in den Kochkolben zurückfliefst. Für Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, ist der Apparat ähnlich. Als Kochkolben dient ein Destillirkolben, als Vorlage eine Woulff'sche Flasche. Letztere steht durch ein T-Rohr in Verbindung mit der oberen Oeffnung des Kolbens. Das gebogene Ansatzrohr des Destillirkolbens taucht bis auf den Boden der Vorlage. Das obere verticale Ende des T-Rohres, das untertaucht unter den Flüssigkeitsspiegel der Vorlage, trägt den Kühler. Dieses Rohr mufs so lang sein, dafs, wenn es mit condensirter Flüssigkeit gefüllt ist, deren Gewicht das Wasser vom Boden der Vorlage bis zur Ansatzstelle des seitlichen Rohres des Kochkolbens zu heben vermag. Man kann auch die Destillation mit den Dämpfen höher siedender Flüssigkeiten vornehmen und dadurch Trennungen bequem bewirken. *Bru.*

Josef Ziegler. Ein neuer Kolben zur schnellen Destillation mit gespanntem Wasserdampfe[2]). — Der Kolben soll an Stelle der gewöhnlich gebrauchten Kochflaschen verwendet werden. Er ist aus dickwandigem, gut gekühltem Glase hergestellt und eignet sich vorzüglich zur Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, im Vacuum etc. Um ein doppeltes Durchbohren des Stopfens zu vermeiden, befindet sich seitlich an der oberen Fläche des Kolbens eine retortenartige Erweiterung, die mit der Vorlage verbunden wird. Umherspritzen der Flüssigkeit und ein Zerbrechen des Kolbens ist bei einiger Vorsicht ausgeschlossen. Aufserdem soll der Kolben, der von der Firma Max Kaehler und Martini, Berlin W, zu beziehen ist, ein sehr schnelles Arbeiten gestatten. *Mt.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 318—323. — [2]) Chemikerzeit 21, 97.

A. Junghahn. Neue Vorlage für Wasserdampfdestillation von Oelen [1]). — Diese Vorlage ist für die Destillation von Oelen bestimmt, die specifisch leichter als Wasser sind und hat den Vortheil, dafs eine Trennung von Wasser und Oel selbstständig erzielt wird, indem nach dem Vollwerden des Bechers durch das communicirende Rohr das neu hinzu destillirende Wasser abfliefst, während das Oel in der Vorlage verbleibt. Man braucht den Apparat nicht zu beaufsichtigen und das Oel von der wässerigen Schicht nicht im Scheidetrichter zu trennen, da dies durch Anwendung des communicirenden Rohres geschieht. Zu beziehen ist die Vorlage von M. Kaehler und Martini, Berlin. *Tr.*

P. C. Freer. Destillation im Vacuum [2]). — Der Aufnahmeapparat der Destillate ist ein Cylinder, der sich oben erweitert. Die Erweiterung wird durch einen dreifach durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen; in die Oeffnungen werden mittelst kleiner Stopfen eingeführt: das zur Pumpe führende Glasrohr, der Glasstab zum Umstellen der Vorlagen, der Kautschuckschlauch, der den Apparat mit dem Kühler verbindet. Durch Eingiefsen von Quecksilber in die Erweiterung werden dann alle Verschlüsse gedichtet. Nach Beendigung der Destillation wird das Quecksilber durch einen seitlichen Auslafs entfernt. *Mr.*

H. Landmark. Destillationsapparat für jodometrische Bestimmungen [3]). — Der Apparat besteht aus einem Destillirkolben mit ca. 160 ccm Inhalt, aus welchem das Destillirrohr in eine birnenförmige Röhre führt, die in der mit Sicherheitsrohr versehenen Vorlage endigt. Alle Theile des Apparates sind durch eingeschliffene Glaspfropfen verbunden. Bezugsquelle: Dr. H. Geifsler Nachfolger, Franz Müller, Bonn a. Rh. *Mt.*

J. Klimont. Neuer Condensationsapparat [4]). — Verfasser hat für leicht flüchtige Flüssigkeiten, bei denen ein Kühler nicht gut angewandt werden kann oder nicht ausreicht, einen Condensationsapparat construirt, dessen Construction ohne Abbildung schwer verständlich wird, der in der Hauptsache aber aus einer Condensationsflasche besteht, in deren Hals die Kühlvorrichtung eingeschliffen ist. Im Uebrigen sei auf die Originalabhandlung verwiesen. *Tr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 669. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 464; Amer. Chem. J. 18, 585—586. — [3]) Chemikerzeit. 21, 266. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 329.

Vorrichtung zur Erreichung und Messung thermischer Effecte.

J. D. Hamilton Dickson. Ueber Platintemperaturen[1]. — Die Arbeit enthält Berechnungen von Formeln, mit Hülfe deren die von verschiedenen Beobachtern gefundenen specifischen Widerstände von Platin als Functionen der Temperatur dargestellt werden können. Die einfache Formel, die für alle Metalle näherungsweise gilt, und nach welcher bei -273^0 der elektrische Widerstand verschwindet, giebt die Beobachtungen nicht innerhalb der Versuchsfehler wieder, von anderen Formeln erwies sich $(R + a)^2 = p(t + b)$ als vorzüglich geeignet zur Darstellung der Beobachtungen. R ist der Widerstand, t die Temperatur, a, b, p Constanten, die nach verschiedenen Beobachtern etwas verschiedene Werthe erhalten, z. B. $(R + 22{,}7)^2 = 0{,}91\,(t + 836)$. Solche Werthe müssen für jedes Platinwiderstandsthermometer ermittelt werden. Die Formeln dieser Form erweisen sich geeignet für ein Temperaturintervall von ca. 2000°. *Ab.*

Roberts-Austen. A recording Pyrometer for industrial Work[2]. — Nach einem kurzen Ueberblick über die beiden Hauptarten der Messung hoher Temperaturen, mit Widerstandsthermometer und Thermoelement, giebt der Vortragende eine eingehende Beschreibung eines selbstregistrirenden Pyrometers, das auf Verwendung des Platin-Platinrhodium-Thermoelements und photographischer Aufzeichnung der Galvanometerausschläge beruht. Es werden mit dem Apparate aufgenommene Diagramme vorgelegt und der Apparat selbst durch eine Schmelzpunktsbestimmung vorgeführt, wobei sich die charakteristische Form der Temperaturcurve ergiebt, Abfall bis unter den Erstarrungspunkt (Unterkühlung), plötzliches Erstarren mit sofortigem Anstieg der Temperatur bis zum Schmelzpunkt, von da allmählicher Abfall nach beendigter Erstarrung. An den Vortrag schliefst sich eine längere Discussion. *Bs.*

Wiborgh[3] beschreibt das *Termofon, ein neues Pyrometer*, mit dem Temperaturen von 300° bis 2000° und mehr mit einer Genauigkeit von ± 20° bestimmt werden können. Ein Cylinder aus feuerfestem Stoffe (Thon, Graphit etc.) enthält im Centrum eine verschlossene Metallkapsel mit ein wenig Sprengstoff von constanter Explosionstemperatur. Die Zeit, die bis zur Explosion

[1] Phil. Mag. **44**, 445. — [2] Chem. Soc. Ind. J. **16**, 5—8. — [3] Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **55**, 257—259; Ref.: Chem. Centr. [4] **8**, II, 697.

verstreicht, ist je nach der zu messenden Temperatur, der Gröfse und dem Material des Termofons verschieden lang. Jedem Apparate wird eine durch Berechnungen gefundene Curve beigegeben, die aus der bis zur Explosion verstreichenden Zeit die Temperatur abzulesen gestattet. Die Explosionszeit ist auch von dem Medium abhängig, in welches das Termofon gebracht wird, so dafs für Gas- und Metallbäder verschiedene Scalen benutzt werden müssen. *Ps.*

Hecht. Vergleichung der Schmelzpunktwerthe der Seger-schen Kegel mit den Angaben des le Chatelier'schen Pyrometers [1]). — Früher hat Verfasser schon die Schmelzpunkte von Kegel 002, 010, 05, 1 und 10 bestimmt und berechnet nun, unter der Voraussetzung, dafs die zwischenliegenden Kegel bei gleichmäfsigem Fortschreiten der Temperatur in gleichen Zeitabschnitten schmelzen, die den anderen Kegeln entsprechenden folgenden Werthe:

Kegel-nummer	Grad C.	Kegel-nummer	Grad C.	Kegel-nummer	Grad C.
022	590	02	1110	18	1490
021	620	01	1130	19	1510
020	650	1	1150	20	1530
019	680	2	1170	21	1550
018	710	3	1190	22	1570
017	740	4	1210	23	1590
016	770	5	1230	24	1610
015	800	6	1250	25	1630
014	830	7	1270	26	1650
013	860	8	1290	27	1670
012	890	9	1310	28	1690
011	920	10	1330	29	1710
010	950	11	1350	30	1730
09	970	12	1370	31	1750
08	990	13	1400	32	1770
07	1010	14	1410	33	1790
06	1030	15	1430	34	1810
05	1050	16	1450	35	1830
04	1070	17	1470	36	1850
03	1090				

Ps.

Wilh. Uebe [2]) fertigt ein *neues chemisches Thermometer*, dessen blau belegte Capillarröhre ein besseres und genaueres

[1]) Thonind.-Zeitg. 1896, Nr. 18 u. 19; Ref.: Dingl. pol. J. 300, 288. —
[2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 296 (nach einges. Original).

Ablesen als der grelle Hintergrund der älteren Thermometer gestattet. Um beim Ueberhitzen ein Springen der Capillare zu verhüten, wird sie über dem höchsten Wärmepunkte noch um 5 bis 10° verlängert und oben zu einem kleinen Hohlraume erweitert. *Ps.*

William Mc. D. Mackey. Apparat zur Bestimmung der Gefahr der Selbstentzündung von Oelen auf Baumwolle [1]). — Um die Selbstentzündlichkeit der Oele bestimmen zu können, hat Verfasser einen Apparat construirt. Derselbe besteht aus einem Trockenschranke, der mit einem Wassermantel umgeben ist und eine Luftzu- und -abfuhr besitzt. Im Inneren befindet sich ein aus Drahtnetz gefertigter Cylinder, der mit Baumwolle, die mit dem zu prüfenden Oel getränkt ist, beschickt wird. Das Thermometer ist in die Baumwolle eingeführt. Man erwärmt nun das Wasser im Wassermantel und beobachtet die Temperatur des Thermometers. Oele, bei denen das Thermometer nach einstündigem Erhitzen mehr als 100° zeigt, sind feuergefährlich. Bei Baumwollsamenöl wurde nach einer Stunde die Temperatur 112 bis 128° C. beobachtet, das Maximum von 250° war nach anderthalb Stunden erreicht. Olivenöl zeigte nach einstündigem Erwärmen die Temperatur 97°, das Maximum nach vier bis fünf Stunden. *Tr.*

Max Kähler und Martini. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [2]). — 1. Apparate zu Schmelzpunktsbestimmungen nach C. A. Bischoff sind aus Stativ mit eiserner Platte, einem Aluminiumstab, zwei Aluminiumdoppelringen und einem Doppelbrenner von Aluminium, und aus zwei Kölbchen, die auf Asbestdrahtnetz ruhen, und von denen das eine mit Wasser, das andere mit Olivenöl gefüllt ist, zusammengesetzt und stets gebrauchsfertig. — 2. Als Apparate zum Chloriren und Bromiren benutzt Schramm Erlenmeyer-Kochflaschen, da bei ihnen die Sonnenstrahlen weniger zerstreut werden als bei runden. Der Chlorirungsapparat hat die Form einer Volhard'schen Stickstoffbestimmungsröhre. Das Chloreinleitungs- und das Chlorwasserstoffableitungsrohr sind mit Kugeln versehen, von denen die erste etwas gröfser als die zweite ist. Das Bromirungsgefäfs nimmt bis zu ein Drittel seiner Höhe einen in den Hals eingeschliffenen Tropftrichter auf. — 3. Bechergläser nach Phillips, die schon Berzelius und Faraday anwandten, haben die Form von Erlenmeyer-Kolben mit weitem Halse und Ausgufs. Sie sollen vor

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 90—91; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 880. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 195—196.

gewöhnlichen Bechergläsern die Vortheile bieten, daſs sich die Niederschläge weniger leicht an den Wandungen festsetzen; daſs ihre Steifigkeit, namentlich bei den gröſseren Nummern, bedeutender ist; daſs ihr Rand nicht so stark ausladet, also beim Ausgieſsen ein Spritzen des Niederschlages durch den unregelmäſsig stürzenden Strahl nicht stattfindet; und daſs man auch die gröſseren Sorten am oberen Ende mit *einer* Hand umspannen kann. *Ps.*

Ernest H. Cook. Note on a method for determining melting points[1]). — Der Verfasser macht Schmelzpunktsbestimmungen, indem er die Substanz auf einem Deckgläschen auf Quecksilber schwimmen läſst und das Quecksilbergefäſs in ein Gefäſs mit Wasser oder Paraffin stellt, welches er erwärmt, während er mit dem Thermometer das Quecksilber umrührt. *v. Lb.*

Harry C. Jones. Ein einfacher wirksamer Siedepunktsapparat für hoch und niedrig siedende Lösungsmittel[2]). — Die bisherigen Apparate zur Siedepunktsmethode haben allgemein den Nachtheil, daſs sie die Strahlung der Quecksilberkugel des Thermometers nicht genügend vermindern, was bei dem gröſseren Temperaturabfall zur Umgebung einen gröſseren Einfluſs als bei der Gefrierpunktsmethode ausmacht. Ferner kühlt das condensirte Lösungsmittel beim Zurücktropfen die siedende Lösung erheblich ab. Verfasser führt daher in das am Boden mit Glasperlen beschickte Siedegefäſs einen beiderseits offenen Platincylinder ein. Die Glasperlen werden mit gezackten und durchbohrten Stücken von Platinblech und Draht bedeckt. Umgeben ist das Siedegefäſs von Asbestpappe in einer $1^1/_2$ cm dicken Schicht. Unten ruht der Apparat auf einem Asbestringe. Für die gleichen Stoffe im gleichen Lösungsmittel erhielt Verfasser in seinem Apparat gut übereinstimmende Resultate. Triphenylmethan und Diphenylamin gaben in Anilin nahezu das theoretische Molekulargewicht. In Anisol wurden bei Anthracen und Acetanilid zu hohe Molekulargewichte gefunden. Naphtalin zeigt in Benzol ein etwas zu groſses, dagegen in Aether das theoretische Molekulargewicht. *Mr.*

Ernst Beckmann[3]) bringt als *weitere Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröſsen: IV. Neuerungen an den Apparaten. 1. Gefrierpunktsmethode. Abschluſs der Luftfeuchtigkeit.* Die am häufigsten angewendeten Lösungsmittel, Phenol und Eisessig, geben

[1]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 177, S. 74. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 581—597. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 239—256.

wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nur schwierig genaue Resultate. Das Verfahren [1]), an der Stelle des Gefrierapparates, wo der Rührer den Verschlufskork passirt, durch einen Strom trockener Luft die atmosphärische Feuchtigkeit fern zu halten, erfordert ein nicht zu langsames Arbeiten. Ein weniger Sorgfalt erheischendes Verfahren, das besonders für Körper mit hohem Molekulargewicht, die nur relativ geringe Depressionen ergeben, und für schwer lösliche Körper in Betracht kommt, besteht darin, das Gefriergefäfs während des Versuches von der äufseren Luft ganz abzuschliefsen. Dazu wird der Rührer durch einen Elektromagneten in Thätigkeit versetzt. Das Gefrierrohr wird so verkürzt, dafs die ganze Scala sich über dem bei 100° getrockneten Verschlufsstöpsel befindet. Der Rührer besteht aus einem oberen schmiedeeisernen Ringe mit zweitheiliger, durch Gold verlötheter Bekleidung aus dünnem Platinblech. Zwei an ihm innen angelöthete Platindrähte tragen unten zwei flache Ringe aus Platinblech, deren Oberfläche durch ihre wellige Form vergröfsert wird. Der Rührer wird durch einen Elektromagneten gehoben. Dieser ist hufeisenförmig und besteht aus einem 8 mm dicken Eisenkern, den eine Lage Papier und vier Lagen mit Seide umsponnenen Kupferdrahtes, der noch durch Guttaperchapapier geschützt werden kann, umgeben. Die Polschuhe haben zur Befestigung an verschieden weiten Gefrierröhren eine Messingstellschraube. Der nöthige Strom (etwa 1,7 Volt und 1,7 Amp.) wird am besten aus einer Gülcher'schen Thermosäule entnommen. Der Stromunterbrecher wird an einem Mälzel'schen Musikmetronomen mit Uhrwerk angebracht. Die Verbindung mit der einen Klemmschraube stellt ständig ein in Quecksilber tauchender, an der verlängerten Axe des langsam gehenden Pendels befestigter Stift her. Zwei weiter an der Axe angebrachte bogenförmige Drähte tauchen abwechselnd in zwei andere Quecksilbernäpfchen und werden daraus hervorgehoben. Der messingene Deckel des Kühlgefäfses setzt sich nach der mittleren Oeffnung hin zur Befestigung des Luftmantels in abwärts gebogene Federn fort. Zur Befestigung auf Kühlgefäfsen von beliebiger Weite sind an den Ecken des Deckels lange federnde Messingstreifen mit dicken Kupferstiften angenietet. Die Substanz wird wie gewöhnlich durch den seitlichen Tubus eingeführt, und zwar, wenn sie leicht löslich ist, in Pastillenform; ist sie schwer löslich, durch Ausschütten aus einem tarirten Wägerohr oder aus einem cylinderförmigen Siebchen aus sehr fein-

[1]) Vgl. JB. f. 1891, S. 118.

maschigem Platindrahtnetz. Bei den hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln war ein besonderes Einimpfen bisher nicht nothwendig. Gegebenen Falles wird der Rührer gehoben und vom seitlichen Tubus her unten mit dem Impfstifte berührt. Es kann auch neben dem Thermometer ein verschliefsbares Glasrohr zur Einführung des Impfstiftes bezw. der Substanz angebracht werden. Der Apparat dient aufser für hygroskopische Substanzen für nicht wässerige Lösungen, deren Gefriertemperatur unter dem Thaupunkt der Luft liegt. Ganz ausnahmsweise kann die Luft aus dem Gefriergefäfs entfernt oder durch trockene ersetzt und dann das Lösungsmittel oder die Substanz unter Luftabschlufs eingeführt werden. — *2. Siedepunktsmethode. Apparat mit Luftmantel.* Der neue Apparat ist durchsichtig, hat keinen Platinstift und erfordert wenig Lösungsmittel. Er bietet gegenüber dem mit Dampfmantel die Bequemlichkeit, dafs unter allen Umständen *eine* Bunsenflamme ausreicht, höchstens *ein* Kühler erforderlich ist und alle Theile mit den Hülfsmitteln eines Laboratoriums hergestellt und ergänzt werden können. Das cylindrische Siedegefäfs besitzt zwei seitliche Tuben, einen zum Einbringen der Substanz und einen zum Einführen eines inneren Kühlers. Man kommt auch mit dem letzteren allein aus. Für Untersuchung hygroskopischer Substanzen oder in Fällen, wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Thaupunkt der Luft liegt, ist das Siedegefäfs mit einem Chlorcalciumrohre versehen. Das Siedegefäfs setzt sich nach unten durch den Ausschnitt einer Asbestpappe etwas fort und ruht auf einem darunter liegenden Drahtnetz. Zum Schutze gegen äufsere Abkühlung wird der untere Theil des Siedegefäfses von einem Glas- (abgesprengten Lampen-)Cylinder umgeben, der oben durch eine dünne Platte aus Glimmer, Glas, Asbestpapier oder Aehnlichem abgeschlossen ist. Dieser Luftmantel kann auch aus mehreren Cylindern hergestellt sein. Um zu vermeiden, dafs Tropfen condensirter Flüssigkeit auf einmal in das Siedegefäfs zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäfs hinein und ist am unteren Ende aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Als Füllmaterial werden zunächst fünf bis zehn gewaschener und geglühter Platintetraëder und, wenn die Flüssigkeit siedet (nach 10 bis 15 Minuten), zur Vermeidung der Ueberhitzung weitere 10 g in den Apparat gebracht. Das Lösungsmittel mufs rein von anderen flüchtigen Substanzen sein, da sonst ein Fractioniren eintritt und der Siedepunkt sich ändert. Man reinigt und fractionirt mit Linnemann'schem Aufsatze, fängt in

einer mit Chlorcalciumrohr versehenen Vorlage auf, saugt in eine Pipette (event. aus braunem Glase) von der Form des Sprengel-Ostwald'schen Pyknometers ein und schmilzt deren Capillare ab. Die Capillare des Thermometers mit veränderlicher Quecksilberfüllung mufs in das Reservegefäfs conisch übergehen, damit das Quecksilber nicht abfällt, und sich nicht flach ansetzen. Auch mufs in der von der conischen Erweiterung ausgehenden, mit der Luft correspondirenden Capillare Quecksilber vorhanden sein. Das Thermometer von Walferdin, bei dem über einer oberen Verengerung der Capillare das Reservegefäfs angesetzt ist, kann für die hier in Betracht kommenden Zwecke nicht verwendet werden. Die mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen die Brauchbarkeit des Apparates. *Ps.*

M. D. Sohon. An electrical Laboratory Stove[1]). — Beschreibung einer einfachen Heizvorrichtung, die auf elektrischer Widerstandserhitzung beruht und als bequemer Ersatz für Wasser- und Dampfbäder dienen kann. *Bs.*

Woldemar Greiner. Heizvorrichtung für Vacuumkochapparate und Verdampfer[2]). — Die Heizrohre sind, im Grundrifs betrachtet, nach der Form einer Evolvente gekrümmt, was eine möglichst gleichmäfsige Vertheilung der Rohre und gute Ausnutzung der Wärme zur Folge hat. Die möglichst weitgehende Congruenz der Rohre bezweckt auch eine leichte Herstellbarkeit derselben. Um das Condenswasser abzuleiten, sind die Rohre nach unten gerichtet. *Hz.*

Marco T. Lecco. Ein Bunsenbrenner mit Röhrenträger[3]). — Statt eines Röhrenträgers verwendet man besser ein Stativ mit Eisenringen, oder noch besser einen Bunsenbrenner, an dessen Schornstein der Röhrenträger in Form zweier gegenüber stehender Gabeln angebracht ist. *Mt.*

E. Steiger. Ein neues Stativ über dem Bunsenbrenner[4]). — Das Stativ ersetzt den Schornstein des Bunsenbrenners und kann auf jedem Bunsenbrenner mit Hülfe eines Dreiarmes angebracht werden. Der auf dem Dreiarm festgeklemmte Cylinder besitzt Oeffnungen, welche den Verbrennungsgasen freien Austritt gestatten. — Das Erhitzen der auf den Cylinder aufgesetzten Gefäfse geschieht auf dem Drahtdreieck, Drahtsieb oder der Asbestplatte. Zu beziehen ist das Stativ von Desaga in Heidelberg. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 790—792. — [2]) Patentbl. 18, 814. — [3]) Zeitschrift anal. Chem. 36, 224. — [4]) Chemikerzeit. 22, 668.

Hugh Marshall. Eine verbesserte Form eines Bunsenbrenners[1]). — Um das Auslöschen des Brenners bezw. ein Abschneiden der Gaszufuhr durch irgend welche in das Rohr fallende und die Gasausströmungsöffnung verschliefsende Substanz zu verhüten, hat Verfasser die Gaszufuhr seitlich angebracht. Die Vorzüge, die der vom Verfasser construirte Brenner besitzt, sind, dafs er sich erstens nicht verstopft und zweitens sehr klein schrauben läfst, ohne zurückzuschlagen. *Tr.*

P. Evans. Ein verbesserter, regulirbarer, tropfsicherer Bunsenbrenner[2]). — Die Basis dieses Brenners besteht aus zwei über einander beweglichen conischen Theilen, die sich annähern oder entfernen lassen, je nachdem der Brenner geschraubt wird. Durch den Raum zwischen den beiden conischen Theilen tritt das Gas ein in den Schornstein, der die Fortsetzung des oberen Conus bildet. Die Luft tritt von unten in den Brenner ein. In den Brenner von oben durch den Schornstein gelangende Tropfen können das durch den conischen Theil austretende Gas nicht absperren. *Tr.*

A. E. Munby. A Bunsenburner for acetylene[3]). — Bunsenbrenner, welche mit Acetylen gespeist werden sollen, dürfen nur 5 mm lichte Weite haben oder müssen wenigstens an der Mündung soweit eingezogen sein, weil sonst die Flamme zurückschlägt. Die Oeffnung der Gaszufuhr darf nur so grofs sein, dafs bei 6 Zoll Wasserdruck ein Kubikfufs Gas in der Stunde durchgeht. Die Luftzufuhr ist die gewöhnliche. Der Gasentwickelungsapparat mufs so eingerichtet sein, dafs er bei Anschlufs aller Brenner das Gas unter 7 Zoll Wasserdruck liefert. Die Flamme ist sehr klein und giebt etwa doppelt so viel Hitze wie die gewöhnliche Leuchtgasflamme. *v. Lb.*

François Dupont. Lumière jaune pour polarimètre[4]). — Zur Erzeugung des gelben Lichtes empfiehlt es sich, statt des Chlornatriums ein Gemisch dieses Salzes mit Trinatriumphosphat zu verwenden; diese Salze werden annähernd im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte zusammen geschmolzen. Dieses Gemisch schmilzt leichter als reines Chlornatrium, knistert nicht und giebt ein glänzend gelbes Licht von grofser Beständigkeit. *Hf.*

J. Traube und L. Pincussohn. Ein einfacher Thermostat und Druckregulator[5]). — Der Umstand, dafs es schwer ist, in

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 395. — [2]) Daselbst, S. 863. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 179, S. 103. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 584. — [5]) Zeitschrift für Instrumentenkunde, Beibl., Heft 7; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1082—1083.

einem Glasapparat mit einer gröfseren Anzahl von Verbindungsstücken Druck und somit auch Temperatur längere Zeit constant zu erhalten, veranlafste die Verfasser, einen Thermostaten zu construiren, bei dem durch Anbringung einer einfachen Quecksilberpumpe die kleinen Druckschwankungen sich bequem ausgleichen lassen, die in Folge etwaiger Undichtigkeiten der Schläuche und Verbindungen um so leichter eintreten, je mehr der Druck im Apparate von dem äufseren Drucke abweicht. Auf eine Beschreibung dieses Apparates mufs, da die Construction ohne Zeichnung sich schwer beschreiben läfst, verzichtet und auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Verwandt kann der Thermostat werden bei der Bestimmung specifischer Gewichte, bei verschiedenen Temperaturen, für Thermometervergleichung sowie viele andere Zwecke. Besonders kann er Verwendung finden, indem man denselben mit dem Beckmann'schen Siedeapparat zur Bestimmung von Molekulargewichten, vor allem aber zur Bestimmung der Abhängigkeit von Siedepunkt und Druck benutzt. *Tr.*

F. Friedrichs. Thermoregulator[1]). — Die Regulirvorrichtung wird durch die knieförmige Bohrung eines Hahnes gebildet, welche die aufsteigende Sperrflüssigkeit verschliefst. Der Gasstrom tritt durch die engere Oeffnung ein und durch die weitere Oeffnung des Hahnes aus. Um ein Verlöschen der Gasflamme zu verhüten, ist ein verstellbares Rillensystem angebracht. Der sehr befriedigend functionirende Apparat ist zu beziehen von Greiner und Friedrichs, Stützerbach i. Thür. *Tr.*

Ludwig Saarbach[2]) beschreibt *eine einfache Form des Gasregulators.* Eine Glasröhre, die mit seitlichem Gasauslafsrohre versehen ist, wird unten zu einer Kugel ausgeblasen und zu einer Schleife U-förmig gebogen, in die Quecksilber gefüllt wird. In dieser weiteren Röhre ist eine engere in einem Kautschukschlauche oder durch Schraube verschiebbar. Sie ist unten schräg abgeschnitten oder zu einem Schlitz ausgezogen und dient zum Einlass des Gases. Ein kleines Loch in ihr verhindert bei steigender Temperatur ein völliges Absperren des Gases. Die Wirkung des Regulators ergiebt sich von selbst. Bei hohen Temperaturen wird an den einen Schenkel des U-Rohres noch eine Kugel angeblasen, um mehr Quecksilber hineinbringen und so die ausgedehnte Luft sicher zurückhalten zu können. Wenn der Apparat für geschlossene Gefäfse bestimmt ist, wird er in einen oberen und einen unteren Theil zerlegt, die durch Kaut-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 674. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 511—513.

schukschlauch verbunden werden. Die schwarze Masse, die sich durch die Einwirkung des Leuchtgases auf der Oberfläche des Quecksilbers ansammelt und den Apparat bald wirkungslos machen würde, kann hier, zum Unterschiede von anderen Apparaten, leicht entfernt werden. *Ps.*

Hugo Michaelis. Automatischer Gasverschlufs beim Absperren der Wasserleitung [1]). — Der Verfasser hat zum Zwecke der Verhütung von Brandschäden, welche in Laboratorien dadurch entstehen, dafs bei Versuchen, welche über Nacht gehen müssen, die Wasserzufuhr zu Kühlern u. s. w. abgeschnitten wird, weil dieselbe von Seiten des Wasserleitungsbetriebes unvermuthet abgestellt wird, einen Sicherungsapparat construirt. Ein Gewicht balancirt an einem Hebel gegen einen Trichter, welcher nur so lange gefüllt ist, als die Wasserleitung läuft. Wird diese abgestellt, so läuft der Trichter leer und das Gewicht sinkt, während die so herbeigeführte Hebeldrehung zum Schliefsen des Gashaupthahnes dient. Max Kähler und Martini, Berlin W., Wilhelmstrafse 50, liefern diese Apparate. *v. Lb.*

A. von der Linde. Laboratoriumsapparat zum gefahrlosen Eindampfen feuergefährlicher Flüssigkeiten [2]). — Der Apparat besteht aus einem Gufsmantel mit eingesetztem Becher und losem Rost, der so angeordnet ist, dafs selbst bei heftigen Windstöfsen eine Belästigung durch Asche nicht eintritt. Die Heizung wird mittelst besonders präparirter Würfel aus Glühstoff ermöglicht. Der glühende Würfel, der mit dem Bunsenbrenner oder mittelst Spiritus angezündet wird und mit intensiver Hitze den Apparat vollständig geruchlos zwei bis drei Stunden lang heizt, kann ruhig mit Alkohol, Benzin, Aether, Aceton übergossen werden, ohne dafs eine Entflammung eintritt. Eine Ausnahme hiervon bildet der Schwefelkohlenstoff. Zu beziehen ist der Apparat von E. Leybold Nachf., Köln a. Rh. *Tr.*

F. Gantter. Ein neuer Heifswassertrockenschrank für Temperaturen über 100° [3]). — Das Dampfabgangsrohr ist unter Quecksilberverschlufs durch ein an beiden Enden offenes, mit Quecksilber gefülltes Barometerrohr gebracht. Man kann auf diese Weise das Wasser ohne Dampfentwickelung bis zu einem Drucke von einer Atmosphäre erhitzen und durch Reguliren der Gasflamme dem Drucke entsprechende, über 100° liegende Temperaturen erzielen. *Tr.*

---

[1]) Ber. 30, 282—284. — [2]) Chemikerzeit. 21, 669. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 154—155; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 163.

J. L. Beeson. Verbesserung an Trockenkästen[1]). — Der Verfasser läfst den inneren Doppelboden der Trockenkästen in der Mitte anstatt an den Ecken durch eine Vernietung befestigen, damit ein Losreifsen beim Ausdehnen vermieden wird. *v. Lb.*

J. H. Coste. Bemerkungen über Laboratoriumsapparate[2]). — *Ein Luftbad.* Meist ist es in dem gewöhnlichen Luftbade schwierig, Temperaturen viel über 100° zu erhalten, ohne einen grofsen Brenner zu benutzen, der im Allgemeinen schwer zu reguliren ist. Auch ist die Temperatur in verschiedenen Höhen des Bades verschieden. Wenn die Substanz bei hohen Temperaturen von der Luft angegriffen wird oder andere Substanzen als Wasser abgiebt, ist die Bestimmung des letzteren schwierig. Zur Vermeidung dieser Uebelstände läfst man durch einen metallenen Kasten, der durch einen Argandbrenner erhitzt wird, zwei horizontale Röhren gehen, in deren Niveau sich die Kugel des Thermometers befindet. In der ersten Röhre wird die Luft oder ein anderes Gas erhitzt, in der zweiten die in Schiffchen oder Röhren eingeführte Substanz getrocknet. Eine Temperatur von über 200° kann leicht erreicht und aufrecht erhalten werden. Innen und aufsen unterschied sich die Temperatur nur um einige Grade, wenn eine Wasserpumpe in der Stunde ungefähr 8 Liter Luft durch den Apparat saugte. — *Ein Glasstab zum Decantiren* wird vorgeschlagen, der kurz und an einem Ende zum Haken umgebogen ist, also beim Nichtgebrauche an dem Becherglase oder dem Kolben aufgehängt werden kann, ohne den Niederschlag aufzurühren. *Ps.*

J. Habermann. Zwei neue Trockenapparate[3]). — Es handelt sich um zwei leicht herstellbare Apparate zum Trocknen von Substanzen in der Wärme. Einer derselben dient zum Trocknen unter Erhitzung mit dem Dampfe bei constanter Temperatur siedender Flüssigkeiten und von Gemischen solcher, auch wenn diese nicht mit einander mischbar sind. *Brt.*

Arthur Pfungst[4]) demonstrirte auf der 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte einen *neuen Autoclaven mit Patentverschlufs.* Die wichtigste Function hat ein kleiner Hebel. Er trägt am unteren Ende einen Dichtungsring, der die Röhre absolut dicht verschliefst. Der Apparat soll folgende Bedingungen erfüllen: 1. Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck (570 Atmo-

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 1009; Amer. Chem. Soc. J. 19, 389. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 417—418. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 202—205. — [4]) Chem. Rundsch. 1896, S. 20.

sphären); 2. bequemes und gefahrloses Oeffnen nach der Reaction; 3. langsames und sicheres Anlassen und Auffangen der gasförmigen Reactionsproducte; 4. Erhitzen im Vacuum oder in beliebiger Atmosphäre. *Ps.*

L. Schmelck. Eine neue Form der Thondreiecke[1]). — In den gewöhnlichen Thondreiecken bilden die Thonpfeifenstücke Sehnen eines Kreises, in vorliegender Form jedoch Radien eines durch einen Draht dargestellten Kreises. Die Radien erreichen jedoch das Kreiscentrum nicht, sondern lassen Platz für den auf ihren Spitzen ruhenden Tiegel. Durch diese Abänderung wird eine bedeutend bessere Ausnutzung der Flamme erzielt. Die Thonstücke können auch verschiebbar gemacht werden. *Mr.*

C. Edward Sage. A Simple Method for obtaining a Low Temperature[2]). — Durch den Stopfen eines 150 ccm-Pulverglases geht ein Reagensglas, das die abzukühlende Substanz und ein Thermometer aufnimmt, ferner eine Röhre bis unmittelbar unter den Stopfen und eine bis zum Boden. Durch die letztere wird, nachdem etwas Aether in die Flasche gefüllt ist, Luft eingeblasen. Man kann auch die kürzere Röhre mit einer Sprengelschen Pumpe verbinden. Um Verlust an Aether zu vermeiden, ist es vortheilhaft, einen Kühler zwischen zu schalten und die Luft eine Waschflache mit kaltem Wasser passiren zu lassen. Auf diese Weise ist es möglich, mit wenig Aether selbst im heifsesten Sommer lange Zeit eine Temperatur von —4 bis —5° aufrecht zu erhalten. *Ps.*

Wägen und Messen.

Loviton. Sur un appareil densimétrique[3]). — Der Verfasser mifst das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, indem er zwei Röhren, von denen die eine in die Flüssigkeit, die andere in destillirtes Wasser taucht, durch ein gemeinsames Verbindungsstück evacuirt. Die specifischen Gewichte verhalten sich dann umgekehrt wie die Steighöhen der Flüssigkeiten. *v. Lb.*

J. C. Boot. Pyknometer zum Gebrauch bei höheren Zimmertemperaturen[4]). — Damit bei höherer Zimmertemperatur während der Wägung nicht Flüssigkeit aus dem Stöpselpyknometer ausfliefst, wenn die Bestimmung für eine Flüssigkeitstemperatur von 15° ausgeführt werden soll, läfst der Verfasser das Pyknometer doppelwandig mit evacuirtem Zwischenraum anfertigen. *v. Lb.*

[1]) Chemikerzeit. 20, 407. — [2]) Pharm. J. [4] 1896, S. 397. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 4, 297—301. — [4]) Chemikerzeit. 20, 616.

M. Lefebvre. Densimeter Geifsler[1]). — Das Princip dieses Apparates beruht auf der Thatsache, dafs in communicirenden Röhren die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten sich umgekehrt wie die Druckhöhen verhalten. Die Einrichtung des Apparates geht aus einer der Arbeit beigegebenen Zeichnung sofort hervor. *Hz.*

Edward R. Squibb. Notiz über ein verbessertes Pyknometer[2]). — Verfasser verwendet Fläschchen von 10, 50 und 100 g Inhalt und bestimmt das specifische Gewicht bei Temperaturen von 0 bis 25°. In den Hals der Fläschchen ist ein Aufsatzrohr eingeschliffen, das eine Theilung von 0 bis 50 oder 0 bis 100 trägt. Die Justirung dieser Pyknometer wird, wie folgt, vorgenommen. Das vom Glasbläser gelieferte Instrument wird mit ausgekochtem Wasser von 20° C. gefüllt, so dafs beispielsweise der Wasserstand im graduirten Aufsatze zwischen 50 und 65° steht. Man beschwert nun das Pyknometer mit einem Bleiring und bringt es in ein Bad von 0° C. Stellt sich hierbei, nachdem der Meniscus constant ist, derselbe unterhalb der Theilung 0 ein, so mufs man das Aufsatzrohr so weit einschleifen, bis bei einem abermaligen Versuch der Meniscus genau auf 0 einsteht. Alsdann bringt man den Apparat in ein Bad von 25° C. und liest, wenn der Wasserspiegel constant ist, ab, z. B. zwischen 90 und 100°. Liegt der Meniscus über 100, falls die untere Grenze bei 0° weit über dem Theilstrich 0 sich befindet, so ist das Fläschchen zu klein und mufs dem entsprechend geändert werden. Das vom Verfasser seit einer Reihe von Jahren benutzte Pyknometer ist so justirt, dafs bei 4° C. der Meniscus auf Theilung 6,0, bei 10° auf 10,5, bei 15° auf 28,0, auf 15,6° auf 31,0, bei 20° auf 57,5, bei 25° auf 97,5 steht. Mit solch einem Instrument kann man das specifische Gewicht bei irgend einer der für specifische Gewichtsbestimmungen üblichen Temperaturen bis auf die sechste Decimale ermitteln. *Tr.*

R. Zaloziecki[3]) berichtet über eine neue Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten. Das Princip, dafs zwei mit einander communicirende verschiedene Flüssigkeiten Niveauunterschiede zeigen, die abhängig sind von den specifischen Gewichten, haben schon Boyle und Babinet zur Vergleichung der letzteren benutzt. Die Unterschiede der Flüssigkeitssäulen hängen ab von deren absoluter Höhe. Letztere ist für genaue Bestimmungen einigermafsen grofs zu nehmen.

---

[1]) Chem. Centr. **68**, II, 402—403. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 111—114. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 552—556.

Als Normal- oder Maſsflüssigkeit dient Wasser oder Mineralöl, ganz allgemein solche Flüssigkeiten, die sich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht mischen. Der Apparat besteht aus einem gläsernen U-Rohre von 5 mm lichtem Durchmesser und 700 bis 800 mm Länge. Der eine Schenkel, der überall gleich weit dimensionirt sein muſs, hat nahe seinem unteren Ende einen Hahn, dessen Querbohrung so weit wie der lichte Durchmesser des Schenkels ist, und ist von unten beginnend nach oben zu mit einer Millimetertheilung bis 500 versehen. Jedes $1/2$ mm entspricht 0,001 des zahlenmäſsigen Ausdruckes des specifischen Gewichtes. Ein äuſseres, mit Wasser gefülltes Gefäſs dient zur Temperaturregulirung. Die Maſsflüssigkeit kommt in den nicht calibrirten Schenkel und reicht in der U-förmigen Biegung so weit herum, daſs sie die Bohrung des Hahnes anfüllt. Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man in den calibrirten Schenkel. Nachdem durch Drehung des Hahnes das Gleichgewicht hergestellt ist, wird die Differenz der Flüssigkeitsstände abgelesen, die Millimeterzahl mit 2 multiplicirt und diese Zahl von dem bekannten specifischen Gewicht der Maſsflüssigkeit subtrahirt oder dazu addirt. Weil zwischen der Flüssigkeit und den Rohrwandungen Reibung auftritt und die beiden Flüssigkeitssäulen in Folge der verschiedenen Höhe von verschiedenem Luftdruck beansprucht werden, muſs der Apparat vor dem Gebrauche corrigirt werden. Die Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes soll genauer sein als die aräometrische und die hydrostatische, ja sogar die pyknometrische an Genauigkeit erreichen können. Dabei dauert sie nur eine Minute. *Ps.*

A. MacGill. Note on the use of the Westphale-balance[1]. — Der Verfasser findet, daſs die Westphal'sche Wage bessere Resultate giebt als die Oertling'sche. Er empfiehlt ferner, bei Flüssigkeiten höherer Viscosität specifisch schwerere Senkkörper zu benutzen, etwa von der Dichte 4, und sich überhaupt je nach der Viscosität der zu messenden Flüssigkeiten verschiedener Senkkörper zu bedienen. *v. Lb.*

Th. Lohnstein. Ueber einige neue Gewichtsaräometer[2]. — Der störende Einfluſs ist bei allen gewönlichen Aräometern der der Capillarkräfte. Dieser Einfluſs läſst sich bei Scalenaräometern in keiner Weise beseitigen, dagegen erreicht man dies bei den von Lohnstein construirten Gewichtsaräometern. Durch Anbringung einer scharf absetzenden Kante als Marke kann man das erreichen, was Verfasser archimedische Anordnung nennt,

[1]) Analyst 21, 156—157. — [2]) Chemikerzeit. 20, 559—561.

wo nämlich das archimedische Princip strenge Gültigkeit hat. Ob archimedische Anordnung besteht, kann man daran erkennen, dafs ein gerader Stab, den man in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus und der Marke visirt, nicht verzerrt erscheint. Auf diesem Princip fufsend, hat Verfasser verschiedene Aräometer construirt. Bezüglich der Constructionseinzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. Genauigkeit bis 0,001 g. *Mr.*

L. N. Vandevyver[1]) beschreibt ein *neues Aräometer*. Es besteht aus einem Stengel mit Scala und einem unteren weiteren Gefäfs, das in zwei Abtheilungen getrennt ist und unten durch Stopfen verschlossen werden kann. Ist die untere Abtheilung mit destillirtem Wasser gefüllt, so mufs beim Eintauchen des Aräometers in destillirtes Wasser es sich auf den Punkt 1 der Scala einstellen. Die specifischen Gewichte anderer Flüssigkeiten kann man dann bis zur dritten und annähernd bis zur vierten Decimale an der Scala ablesen, wenn die untere Abtheilung mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wird. *Ps.*

W. F. Keating Stock. Pipette zur Bestimmung des specifischen Gewichts[2]). — Die Pipette ist besonders für viscose Flüssigkeiten, wie Ricinusöl, Glycerin etc., berechnet. Der erweiterte Theil der Pipette besitzt eine centrale Lage und ist an einer Seite abgeplattet, um ein festes Aufliegen auf der Wage zu ermöglichen. Beide Enden sind durch aufgeschliffene Glashütchen zu verschliefsen. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf 15,5° gebracht, dann saugt man die Flüssigkeit mittelst eines Schlauches bis zur Strichmarke, schliefst das untere Ende mit dem Finger, das obere Ende nach Abnehmen des Schlauches mit dem Zeigefinger der rechten Hand, stellt genau bis zur Marke ein, reinigt äufserlich die Pipette und verschliefst sie an beiden Enden mit den Hütchen behufs Wägung. *Tr.*

Earl of Berkeley. Ueber eine genaue Methode zur Dichtebestimmung fester Körper[3]). — Verfasser benutzt ein (von der Firma Geifsler in Bonn construirtes) cylindrisches oder besser conisches Pyknometer mit einem Thermometerstopfen von solcher Länge, dafs an der zwischen 10 und 20° in Zehntelgrade getheilten Scala noch bis zu 0,01° geschätzt werden kann, und mit einer auf etwa 12 ccm reducirten Capacität. Nach einer Normalvergleichung des Thermometers wird das Pyknometer gegen ein

---

[1]) Arch. Sc. Phys. et Nat. **34**, 409; Ref.: Phil. Mag. [5] **41**, 530—531. — [2]) Analyst **22**, 85—86; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 956. — [3]) Zeitschr. Kryst. **28**, 210.

anderes, möglichst gleiches abgewogen, das während der ganzen Beobachtung als Gegengewicht beibehalten wird. Die Capacität wird bei verschiedenen Temperaturen bestimmt unter Füllung mit Luft und kohlensäurefreiem Wasser und Ablesung der Temperatur bei der Wägung; es wurden zwei Wägungsreihen bei verschiedenen Temperaturen angestellt: bei der einen wurde das Pyknometer mit wärmerem Wasser bis über die Marke, bei der anderen mit kälterem Wasser bis unter die Marke gefüllt und es wurde zur Ablesung die Erreichung der Marke durch Contraction resp. Expansion abgewartet; bei der Mittelziehung wurden alle Beobachtungen eliminirt, wo der Ausgleich zu rapid, d. h. in weniger als einer halben Stunde stattfand. Wasserlösliche Salze werden am besten in Chlorkohlenstoff gewogen, dessen relative Dichte vorher auch bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln ist durch Füllung des Pyknometers bis oberhalb der Marke und Verdampfenlassen bis zur Marke. *Br.*

V. Grünberg. Apparat zur raschen Bestimmung der Dichte von Mineralien [1]). — Verfasser ordnet in einem Kästchen 20 Gläser an, in denen sich Mischungen von Kaliumquecksilberjodid mit Wasser befinden. Man erreicht so eine Scala, die von 3,17, 3,10, 3,0, ... bis 1,4 und 1,2 geht. Während des Transportes verhindert ein Kautschukplättchen das Herausspritzen der Flüssigkeit. Die Prüfung des jeweiligen Mineralsplitters ist ohne Weiteres klar, Wasser lösliche und zu schwere Gegenstände sind von der Bestimmung ausgeschlossen. *Mr.*

H. Laspeyres. Vorrichtung zur Scheidung von Mineralien mittelst schwerer Lösungen [2]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, der von der Firma Müller, Geifsler Nachf., Bonn, für 7 Mk. geliefert wird und der bezweckt, dafs man von den theuren, schweren Lösungen möglichst wenig, nur circa 12 ccm, nöthig hat. Der Apparat besteht aus zwei birnenförmigen Hohlgefäfsen, die an ihren spitzen Enden mit einander verbunden sind und an dieser Stelle durch einen weit durchbohrten Glashahn gegen einander verschlossen werden können. Die anderen dicken Enden der Birnen tragen weite Ein- und Ausfüllöffnungen, die durch eingeschliffene Glasstopfen verschlossen werden können. Beim Gebrauch des Apparates wird bei geöffnetem Hahn Pulver und die schwere Lösung eingefüllt und nach Verschlufs der Apparat tüchtig und wiederholt geschüttelt, damit das Schwere in

[1]) Chem. Centr. 67, II, 256; Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 44, 271—272. — [2]) Zeitschr. Kryst. 27, 44—45.

die eine Birne sinkt, das Leichte in die andere steigt. Ist die schwere Lösung zur Ruhe gekommen, so schliefst man den Hahn. Da nicht von vornherein eine scharfe Trennung zu erwarten ist, so wird das Schütteln des Apparates bei getrennten Birnen wiederholt. Da beim Concentriren von Thoulet'scher Jodkaliumjodquecksilberlösung auf dem Wasserbade leicht Krystallausscheidungen in der Lösung erfolgen, so concentrire man auf dem Wasserbade nur bis zum Schwimmen eines Glasstückes, die weitere Concentration bis zum Schwimmen eines schweren Turmalins bewerkstellige man durch freiwilliges Verdunsten über Chlorcalcium im Exsiccator oder mittelst der Luftpumpe. *Tr.*

J. W. Retgers. Die Acetate der Schwermetalle als schwere Schmelzen [1]). — Da die bis dahin gebräuchlichen schweren Schmelzen von niedrigem Schmelzpunkt (Silberjodnitrat und Thalliumsilbernitrat) den Fehler haben, dafs sie leicht Sulfide angreifen, so stellte der Verfasser ausgedehnte Versuche mit essigsauren Salzen an in der Hoffnung, hierin ein für Trennungen von Stoffen geeignetes Material (ohne den erwähnten Fehler) zu finden. Es zeigte sich aber, dafs im Allgemeinen die einfachen Acetate und Doppelacetate eine zu geringe Dichte besitzen, um ausgedehnte Verwendung zu finden; brauchbar sind blofs Thalliumacetat (Schmelzp. 110°, Dichte 3,9) und Thalliumnitratacetat (Schmelzp. 65°, Dichte 4,5); letzteres kann zur Trennung von Sulfiden dienen. *Br.*

J. W. Retgers. Die Nitrate und Doppelnitrate der Schwermetalle als schwere Schmelzen [2]). — Von einfachen Nitraten wurden vom Verfasser untersucht: Silber-, Thallium-, Blei-, Mercuri- und Mercuronitrat; von doppelten: alle zehn, die durch Combination je zweier dieser Metalle mit einander entstehen. Von den 15 Schmelzen sind von praktischem Werth: 1. Das Mercurinitrat, Schmelzp. 79°, spec. Gew. 4,3, mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar; hat den Vortheil der Billigkeit; die Zersetzbarkeit beim Erhitzen nöthigt zum schnellen Arbeiten. 2. Das Thalliumnitrat, dessen Nachtheile im zu hohen Schmelzpunkt (205°), in der nicht völligen Mischbarkeit mit Wasser und in der chemischen Einwirkung auf Sulfide bestehen (spec. Gew. 5,3). 3. Das Thalliumsilbernitrat, welches auch den letzteren Nachtheil besitzt, schmilzt dagegen schon bei 70° und ist mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar (spec. Gew. ca. 4,8). 4. Das Thalliummercurinitrat greift die Sulfide nicht an, ist mit Wasser auch in jedem

[1]) Jahrb. f. Miner. 96, I, 212—221. — [2]) Daselbst 96, II, 183—195.

Verhältnifs mischbar, schmilzt bei 110° und besitzt das spec. Gew. 5,0. 5. Die gröfsten Vortheile bietet das Thalliummercuronitrat (Schmelzp. 70°, spec. Gew. 5,3), welches Sulfide nicht angreift, sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt und für die Trennung von Schwefelmetallen von grofsem Werth zu werden verspricht. *Br.*

George L. Heath. A new calibrated weighing flask[1]). — Die neue Wägeflasche dient zum Wägen, Mischen und Aufbewahren solcher Flüssigkeiten, die sich an der Luft leicht verändern, z. B. von titrirter Eisenchloridlösung. Um die Luft vollständig abzuschliefsen, trägt der äufsere Theil des Halses einen becherförmigen Aufsatz, an dessen Fläche ein Deckbecher genau aufgeschliffen ist. *Mt.*

D. Mendelejeff. Ueber die Methoden genauer oder metrologischer Wägungen[2]). — Die Abhandlung giebt eine vollständige theoretische Behandlung und kritische Beurtheilung der vorhandenen Wägungsmethoden zum Zwecke einer Feststellung der Genauigkeitsgrenzen absoluter Wägungen. Der Verfasser hält es für möglich, bei genauesten Wägungen, die aufser für metrologische Zwecke für das Problem der Gravitation etc. von Wichtigkeit sein dürften, bis zu einer Genauigkeit von 0,0001 mg zu gelangen. Die interessante Abhandlung bringt eine grofse Zusammenstellung von bestem Beobachtungsmaterial. *Bs.*

F. Salomon. Ueber eine einfache Methode der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum[3]). — Der Verfasser beschreibt eine Modification des früher (Zeitschr. angew. Chem. 1893, H. 13; 1894, H. 22) von ihm construirten Barothermometers, die eine schnelle und einfache Reduction von Wägungen auf den luftleeren Raum gestattet. Der Apparat besteht aus einem Thermometerrohr, welches an einem Ende eine Hohlkugel trägt; in dieser Hohlkugel wird ein Quantum trockener Luft durch einen Quecksilberfaden abgeschlossen, der sich längs einer doppelten Scala verschiebt, an welcher sowohl das durch den Zustand der Atmosphäre bedingte Volum der Luft, wie auch deren Gewicht direct abgelesen werden kann. Der Einflufs der Luftfeuchtigkeit wird vernachlässigt. Aus dem Luftlitergewicht der Luft im Wagekasten, dem Volum des zu wägenden Körpers und dem specifischen Gewicht der Gewichte läfst sich leicht das wahre Gewicht des

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 198. — [2]) Zeitschr. d. Hauptprüfungsanstalt f. Mafse u. Gewichte, Petersburg 1896; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1115. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 529—531.

Körpers berechnen. Der Apparat, den der Verfasser als Luftgewichtsmesser bezeichnet und der horizontal im Wagekasten aufgehängt wird, ist leicht transportabel. *Br.*

Paul Bunge[1]) beschreibt eine *Neuerung an analytischen Wagen*, die das Gewicht des zu wägenden Gegenstandes schnell in Grammen angiebt, also Zeit erspart und die analytische Wage schont. In der Beruhigungsscheibe der Objectschale der letzteren ist eine Achatkuppe und darüber ein Achathohlconus auf dem kürzeren Arm einer Hebelwage justirbar befestigt. Die proportional der Belastung erfolgende Durchbiegung der Bügel der Objectschale wirkt auf jenes System ein, das dann die Belastung durch einen Zeiger an einer Kreistheilung angiebt. *Ps.*

C. von Seelhorst. Schnellwage zur Bestimmung kleiner Gewichte[2]). — Der ungleicharmige Wagebalken besteht aus Messing und ruht mit einer Stahlschneide in einer Stahlunterlage. Sein langer Arm mifst 75 cm, der kurze von Schneide zu Schneide 2 cm. Die Gleichgewichtslage wird durch ein an dem kurzen Arm aufgehängtes Gewicht bewirkt; derselbe ist zu diesem Zweck mit einer Schneide versehen, auf welcher das Gewicht pendelt. Der lange Arm trägt kurz vor seiner Spitze ein kleines Schälchen, welches zur Aufnahme der zu wiegenden Substanz bestimmt ist. Die Scala ruht auf einem frei stehenden Stativ, welches leicht beweglich sein mufs, damit sie durch leichtes Schieben gegen den Zeiger als Bremse zur schnelleren Beruhigung desselben gebraucht werden kann. Für die Bestimmung gröfserer Gewichte als 10 g sind an der Scala und dem Wagebalken geringe Aenderungen vorzunehmen. Die Wage ist von dem Mechaniker Rudolph in Göttingen, Weenderstrafse, zu beziehen. *Hf.*

Robert Law. An auxiliary assay balance[3]). — Verfasser hat zu schnellem Wiegen von Proben, wo es nicht in erster Linie auf absolute Genauigkeit ankommt, eine Hülfswage construirt, die in Form und Function unseren gewöhnlichen Briefwagen entspricht. Auf einer stählernen Schneide ruht unter 60° Neigung ein Hebel, der an einem Ende die Schale, am anderen das Balancirgewicht trägt. Ein am Drehpunkt angebrachter Zeiger giebt auf einer fest stehenden Scala das Gewicht an. *Mr.*

Th. Lohnstein. Ueber eine einfache Substitutionswage[4]). — Auf dem vom Verfasser oben[5]) beschriebenen Princip der archi-

[1]) Chemikerzeit. 20, 326. — [2]) J. f. Landw. 45, 203—206. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 526—530. — [4]) Chemikerzeit. 20, 572—574. — [5]) Dieser JB., S. 396.

medischen Anordnung beruht auch seine Substitutionswage. Auf Einzelheiten der Construction kann hier nicht eingegangen werden. Genauigkeit 0,001 g. *Mr.*

Peters und Rost. Automatischer Titrirapparat[1]). — Die Verfasser geben einen einfachen Titrirapparat an, der die Vorzüge hat, daſs die Bürette leicht durch Druck auf einen Gummiball gefüllt werden kann und die Einstellung des Flüssigkeitsniveaus auf den Nullpunkt der Scalentheilung durch Ueberflieſsen des Ueberschusses in das Vorrathsgefäſs erzielt wird. Die Firma Peters und Rost, Berlin N, fertigt diese Apparate an. *Fg.*

Karl Sander. Eine neue Bürettenform[2]). — Unter diesem Titel beschreibt Verfasser eine neue Art von Glashähnen für Büretten, in denen Flüssigkeiten verwendet werden, die gegen Kautschuk empfindlich sind. Statt die Communication der beiden Canäle des Glashahnes herbeizuführen durch den gleich gerichteten Canal des Glasstopfens, führt Verfasser die beiden Canäle nach dem äuſseren Glasrande, welcher von einem angeschliffenen Glasringe umschlossen wird. Dreht man den Glasring, so kann durch einen auf der Innenseite des Ringes befindlichen Canal die Communication zwischen dem oberen und unteren Canal des Hahnes hergestellt werden. *Fg.*

Wilhelm Wislicenus. Notiz über eine zweckmäſsige Form von Meſskolben[3]). — Die vom Verfasser beschriebene Form von Meſskolben[4]) ist ebenfalls von Giles[5]) angegeben worden. Dem gegenüber weist Verfasser darauf hin, daſs er bereits 1893 in der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg die betreffenden Mittheilungen gemacht hat. *Mt.*

C. A. Lobry de Bruyn. Eine bequeme Form der Pipette[6]). — Stas benutzte für seine Pipetten ohne Stiel ein Anschluſsröhrchen von nur ca. 1 mm Durchmesser. Verfasser hat derartige Röhrchen von dickem Glase von 3 bis 4 cm Länge und höchstens 1 mm Durchmesser an den gewöhnlichen Pipetten anbringen lassen. Der groſse Vortheil dieser Pipetten liegt in dem Umstande, daſs bei diesen Stas'schen Pipetten bei freiem Ausfluſs über den Zeitpunkt des vollständigen Ausflieſsens niemals Zweifel bestehen kann, 1. weil das Ausflieſsen momentan aufhört; 2. weil es eine Minute oder länger dauert, ehe nach dem Entleeren der Pipette ein Tropfen nachläuft. *Mt.*

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 1172; Chemikerzeit. 21, 351. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 822; Chemikerzeit. 21, 739. — [3]) Ber. 30, 278. — [4]) JB. f. 1896, S. 2060. — [5]) Chem. News 69, 99. — [6]) Chemikerzeit. 22, 669.

Martin Knudsen. Pipette zum raschen und genauen Abmessen von Flüssigkeiten[1]). — Diese Pipette besitzt am oberen Rohrtheile einen Dreiwegehahn. Man füllt die Pipette bis über den Hahn und schliefst dann diesen. Will man die Pipette entleeren, so stellt man den Dreiwegehahn so, dafs das Innere der Pipette mit der äufseren Luft in Verbindung steht. Die Einstellung auf die untere Marke der Pipette kann man entweder in derselben Weise wie bei jeder anderen Pipette oder durch Schliefsung des Hahnes bewirken. Zu beziehen ist die Pipette bei Dr. H. Geifsler Nachfolger, Bonn. *Tr.*

Carl Sander. Eine neue automatische Pipette[2]). — Dieselbe besteht aus einem ca. 5 cm langen Hahnstiefel, an dem zwei seitliche Glasröhren so angebracht sind, dafs die eine zum Zufliefsen, die andere zum Abfliefsen der Flüssigkeit dienen kann. Die Pipette besteht aus einer Glaskugel (100 ccm), deren unteres conusartiges Ende in den erwähnten Hahnstiefel eingepafst ist. Auf dem Halse der Pipette ist ein Aufsatz angebracht, der den Zweck hat, die aus dem Ueberlaufrohre tretende Flüssigkeit aufzunehmen. Verfasser schlägt diese Pipette zum Abmessen von ammoniakalischen Zinklösungen behufs Titrirung für Zinkbestimmungen nach der in den Hüttenwerken fast allgemein üblichen Schaffner'schen Methode vor. *Tr.*

Leopold Singer. Ueber das Lamansky-Nobel'sche Viscosimeter[3]). — Verfasser kommt bei einem Vergleich des Lamansky'schen Apparates mit dem Engler'schen zu dem Resultat, dafs der letztgenannte Apparat, mit Ausnahme des Vortheils der Druckconstanz, nur Nachtheile gegen den ersteren aufzuweisen habe. Besonders bei der Viscositätsprüfung der Mineralöle sei der erstere in erster Linie zu empfehlen. *Fg.*

F. Dupont. Ueber die in den Zuckerfabriken gebräuchlichen Viscosimeter[4]). — Von den verschiedenen Viscosimetern wird dasjenige von Lallement eingehend wie folgt beschrieben. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus zwei gleichen Röhren A und B, welche genau calibrirt sind, sich nach oben erweitern und über diesen Erweiterungen je einen mit eingeätzten Marken versehenen engen Hals haben. Unten endigen die Röhren in einem beiden gemeinschaftlichen Hahn aus Metall, der durch einen einzigen Griff geöffnet wird. Dieser Hahn trägt zwei Schrauben-

[1]) Chemikerzeit. **21**, 637. — [2]) Daselbst, S. 24—25. — [3]) Chem. Centr. **68**, II, 1041; Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **4**, 243—246. — [4]) Bull. de l'Association des Chimistes 1897, S. 948; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 1091—1092.

gewinde, an welche man zwei kleine silberne Ausflufsröhrchen von $^1/_2$ mm Durchmesser anschrauben kann. Zur Bestimmung der Viscosität einer Zuckerlösung oder einer anderen Flüssigkeit füllt man B mit destillirtem Wasser, A mit der zu untersuchenden Lösung, stellt nach Temperaturausgleich in beiden Röhren genau bis zur Marke ein, öffnet den Hahn und schliefst ihn wieder, sobald das Niveau in B am Nullpunkt angekommen ist. Man liest nun direct in Millimetern die Höhe der ausgelaufenen Flüssigkeit oder diejenige der noch in der Röhre befindlichen, vom Nullpunkte an gerechnet, ab. H sei die Höhe der ausgeflossenen Wassersäule, $H-e$ die Höhe der ausgeflossenen Saftsäule; die Flüssigkeit brauchte, um $H-e$ zu durchlaufen, eine Secunde, für H t_1 Secunde, dann ist

$$\frac{t_1}{t} = \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{H-e}}.$$

Hf.

Filtriren. Rühren. Elektroanalytische Apparate. Gasometrie.

Das *Thonwaarenwerk Bettenhausen*[1]) fertigt einen neuen Verschlufs für Säuretransportgefäfse, der von Stadler herrührt, an. In eine conische Durchbohrung des Stopfens wird ein enges Glasrohr eingesetzt. Dadurch können Luft und Gase, die bei ihrer Ausdehnung in der heifsen Jahreszeit leicht eine Sprengung des Ballons herbeiführen, entweichen. *Ps.*

C. Reinhardt. Ein neuer Luftdruckheber[2]). — Der in die Flüssigkeit eintauchende Schenkel ist erweitert und mit einer Druckvorrichtung (Gummiball) in Verbindung. Bei Eintritt eines Druckes schliefst sich ein in diesem Schenkel befindliches Ventil und die abgesperrte Flüssigkeit wird in den Ausflufsschenkel gedrückt und der Heber so in Thätigkeit gesetzt. (Fabrikant: Max Kaehler und Martini, Berlin.) *Mr.*

Jos. Habermann. Ein abgeänderter Träger[3]). — Der vom Verfasser früher[4]) beschriebene Träger ist dadurch abgeändert, dafs die am oberen Ende des Trägers tulpenförmig angeordneten federnden vier Blechstreifen durch einen starken, vertical gestellten Metallstreifen ersetzt wurden, an dessen oberen Ende ein ringförmig gebogener, federnder Metallstreifen angelöthet ist, dessen beide Arme den Ring an der von dem verticalen Streifen

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 501. — [2]) Daselbst, S. 600. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 246—247. — [4]) Daselbst 1892, S. 328.

abgehenden Seite nicht völlig schliefsen, so dafs cylindrische Gefäfse von verschiedenstem Durchmesser leicht eingeschoben werden können. Die Metallröhre des Trägers läfst sich ausziehen und durch eine Klemmschraube fest einstellen. Unterhalb der Klemmschraube hat die Metallröhre einen geringeren Durchmesser und gestattet, an einer seitlich eingeschobenen Metallröhre einen zweiten Träger parallel dem ersten einzustellen. *Mt.*

M. von Recklinghausen. Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien [1]). — Die Maschine besteht aus zwei Haupttheilen, die auf einem gemeinsamen Fufs montirt sind, aus einem Excenter und einem Schaukeltisch, die beide durch einen verstellbaren Hebel verbunden sind. Der Schaukeltisch wird durch einen Eisenrahmen mit Eisengeflecht repräsentirt, auf ihm werden durch Riemen die zu schüttelnden Gegenstände befestigt. Der einfache Apparat wird zweckmäfsig durch eine Turbine bewegt. *Mr.*

A. Prager. Rührwerk für Laboratorien [2]). — Ein kleines Schwungrad, welches sowohl durch Hand- wie durch Motorenbetrieb in Drehung versetzt werden kann, treibt mittelst concentrischer Zahnradübersetzung eine horizontale Welle, auf der eine beliebige Anzahl sich vertical drehender Zahnräder angebracht ist. Durch jedes dieser Zahnräder wird ein entsprechendes, sich horizontal bewegendes Zahnrad und mit jedem letzteren gleichzeitig eine verticale Welle in Bewegung gesetzt. Jede dieser kleinen Wellen trägt am unteren Ende eine kleine, automatisch federnde Klemme, welche zur Befestigung des die Flüssigkeit in Rotation versetzenden Glasstabes dient. Das Rührwerk ist zu beziehen durch G. Fuchs-Haiger in Hessen-Nassau. *Mt.*

A. Frankenstein. Ein neuer Rührer [3]). — Eine Glasröhre wird zweimal stumpfwinklig gebogen, an den Biegungsstellen befinden sich erbsengrofse Löcher. Ein durch einen Kautschukschlauch verbundener, in die Röhre hineinragender Glasstab stellt die Verbindung mit dem Rührwerk her. Durch Centrifugalkräfte wird aus der mittleren Oeffnung ein Gemisch der durchzurührenden Massen herausgeschleudert. Feiner Seesand wird dauernd in der Schwebe erhalten. *Mr.*

H. Brearley [4]) beschreibt einen *auto-pneumatischen Rührer*, der besonders zur Erleichterung der Zersetzung des Stahles mit Kupferammoniumchloridlösung und der Auflösung des anfangs ausgeschiedenen Kupfers dienen soll. Durch eine umgekehrte

---

[1]) Ber. 29, 2372—2373. — [2]) Chemikerzeit. 21, 379. — [3]) Daselbst 20, 630. — [4]) Chem. News 74, 63.

Trichterröhre wird die Luft aus einer Flasche gesaugt (mittelst einer Bunsen'schen Filterpumpe oder einfach einer Filterröhre). An diese Flasche werden andere angeschlossen, die Bohrspäne und angesäuerte Kupferlösung enthalten, zuletzt ein Gefäfs mit Bleiacetatlösung. Durch die Flaschen geht ein ständiger Luftstrom, der bestrebt ist, das partielle Vacuum in der ausgepumpten aufzuheben. Dadurch wird die Kupferlösung in beständiger Bewegung gehalten und kommt stets mit neuen Metalltheilchen in Berührung. Zum Lösen des Stahles werden die vor etwa 13 Jahren von James Taylor beschriebenen „Registered Pattern Flasks" empfohlen, die im unteren Theile wie ein gewöhnlicher Stehkolben, im oberen wie ein Erlenmeyer-Kolben gestaltet sind. Der Kohlenstoff behält die Gestalt der Bohrprobe und kann in 15 Minuten bequem von Chlorid befreit werden. Um schnell eine Probe zur Verbrennung fertig zu machen, wird sie mit der Kupferlösung in eine verstopfte Flasche gebracht, die einige Minuten im Kreise hin und her herumgewirbelt wird. *Ps.*

Von Hermann Schultze[1]) wird *ein neuer Rührer* angegeben, der intensiv wirkt und auch in die engsten Kolbenhälse eingeführt werden kann. An einem Glasstabe sind durch starken Platin-Iridiumdraht zwei Glasklöppel befestigt, die sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit horizontal einstellen. Der Gebrauch des Rührers ist besonders vortheilhaft bei kleinen Flüssigkeitsmengen, bei breiartiger Beschaffenheit der Lösung, beim Einfallen von Tropfen und beim Emulsioniren von Oelen. *Ps.*

Max Kaehler und Martini[2]) beschreiben neue Laboratoriumsapparate. Die Turbinen nach G. F. Jaubert bestehen aus einem verticalen Rad mit Messingschaufeln in einem gufseisernen Gehäuse. Die Geschwindigkeit der Turbinenwelle wird auf $^1/_{10}$ reducirt durch ein Getriebe an ihrem Ende, das auf ein Zahnrad wirkt. Die Turbine giebt bei einem Wasserdruck von 120 m eine Kraft von 30 kg und eine Geschwindigkeit von 8000 Touren, bei einem Druck von 3 m eine Kraft bis zu $^1/_4$ kg und eine Geschwindigkeit von 700 Touren. *Ps.*

Eduard Spaeth. Ein neues Sedimentirglas[3]). — Für Flüssigkeiten, bei denen das aus denselben abgesetzte Sediment für sich geprüft werden soll, empfiehlt Verfasser einen neuen Sedimentirapparat, der aus einem Kelchglase besteht, in dessen unteres conisches Ende ein Glashahn eingeschliffen ist, der eine ca. 1 bis

[1]) Ber. 29, 2883; D. G.-M. Nr. 67273. — [2]) Chem. Ind. 19, 209. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 10—11.

2 ccm fassende Höhlung besitzt. Diese Höhlung bildet den untersten zur Aufnahme des abgeschiedenen Sedimentes dienenden Raum des Glases und stimmen die Wandungen der Höhlung mit denen des Glases zusammen. *Tr.*

A. Haunschild[1]) beschreibt eine Verbesserung in der Construction von Absetzgläsern. Die Verbesserung besteht im Wesentlichen darin, daſs an Stelle des durchbohrten Hahnes ein solcher mit einfacher oder doppelter Fräsung verwendet wird. Das lästige Einschlieſsen von Flüssigkeit oder Gas in der Durchbohrung wird so vollkommen vermieden. Mit Vortheil auch bei Scheidetrichtern zu verwenden. *Mr.*

Max Stuhl. Ueber eine neue Spritzflasche mit Hahnstopfen- und Ventilverschluſs zur Vermeidung des Verdampfens und der Verschmutzung der Spritzflüssigkeit[2]). — Diese neue Spritzflasche besteht aus einem Kochkolben mit oben eingeschliffenem Spritzrohr, dessen Kappe ein seitliches Loch zur Communication mit dem äuſserlich am Kolben befindlichen Blaserohr hat. Nach Gebrauch der Spritzflasche braucht man nur eine kleine drehende Bewegung mit dem sog. Hahnstopfen zu machen, um sofort die Flüssigkeit sowohl gegen Verdunstung, wie Eindringen von schädlichen Gasen und Bacterien zu schützen. Die Spritzflasche wird in drei verschiedenen Gröſsen von der Firma Max Stuhl, Berlin NW, geliefert. *Mt.*

Edward S. Johnson. Some apparatus for the technical analytical laboratory[3]). — Die vom Verfasser beschriebenen Apparate sollen hauptsächlich bei Analysen von Eisen und Stahl Verwendung finden. — Zur Abmessung von Reagentien bedient sich Verfasser eines Glashebers, dessen Ausfluſsröhre am unteren Ende eine oben und unten durch je einen Glashahn abgeschlossene Meſsröhre trägt. Damit die Luft daraus beim Oeffnen des oberen Hahnes, der das Eindringen für die Flüssigkeit frei giebt, entweichen kann, befindet sich am oberen Ende der Meſsröhre eine seitliche Oeffnung. — Zur schnellen Filtration gröſserer Mengen von Flüssigkeit führt aus der Flasche, die die zu filtrirende Flüssigkeit enthält, ein Heber mit angeschmolzenem Trichter, gut passend auf den Trichter der Saugflasche, so daſs durch einen dazwischen gelegten Gummireifen mittelst Ansaugens ein vollständiger Luftabschluſs erzielt wird. Wenn die Saugflasche mit der Luftpumpe verbunden wird, erfolgt die Filtration automatisch. — Um gleich-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 120. — [2]) Chemikerzeit. 21, 396. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 281—290.

zeitig mehrere Filtrationen vornehmen zu können, hat Verfasser ein drehbares Stativ hergestellt, so dafs bei einer Rotation des Stativs eine Filtration nach der anderen dem Auge des Arbeitenden sichtbar wird. — Um in der Wärme gleichzeitig mehrere Lösungen zu bereiten, werden mehrere Reagensgläser durch Klammern über ebenso vielen Brennern erwärmt. Durch eine Drehung können alle Reagensgläser gleichzeitig von den Flammen entfernt werden. Zum gleichzeitigen Erwärmen von mehreren Flaschen und Bechergläsern benutzt Verfasser einen kleinen Gasherd. — Um mehrere Bestimmungen von Schwefel im Eisen neben einander ausführen zu können, sind mehrere Flaschen auf einem Herd vereinigt. Jede Flasche kann einzeln erhitzt werden und in jede kann man durch einen Tropftrichter tropfenweise Salzsäure zutropfen lassen. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in besondere Gefäfse, die mit ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung gefüllt sind, geleitet. Alle Flaschen stehen mit demselben Kipp'schen Wasserstoffentwickelungsapparat, der aus ihnen den Schwefelwasserstoff verdrängt, in Verbindung. *Mt.*

R. Greig Smith. Flocculation and an aid in laboratory work [1]. — Der Verfasser weist auf Beispiele hin, bei denen ein Flockigwerden des Niederschlages einer Fällung durch Zusatz von Elektrolyten, namentlich Ammonsalzen, erreicht wird, z. B. bei Baryumsulfat, Ammoniumphosphormolybdat, Calciumoxalat u. s. w. Dasselbe bewirkt etwas Aluminiumnitrat bei der Chlorsilberfällung. Chlorammonium wirkt auch bei Fällungen aus alkalischer Lösung. Kaliumsulfat befördert die Fehling'sche Reaction. *v. Lb.*

Henri Pottevin [2] berichtet *über ein Cellulosefilter*, das erhalten wird, wenn man fein gepulverte und gesiebte Cellulose in Wasser zu einer Paste aufschwemmt und daraus Platten von einigen Millimetern Dicke durch langsames Trocknen herstellt. Beim Filtriren von Wasser durch solche Platten, die zwischen je zwei Thon- oder durchlöcherte Metallplatten in Form einer Filterpresse angeordnet waren, wurde es sterilisirt. *Ps.*

R. A. Wahl. Ueber eine Verbesserung der Filtrirflaschen [3]. — Verfasser hat die gebräuchliche Filtrirflasche mit einem Hahn versehen lassen. Wenn der Raum unter dem Filter evacuirt ist, wird der Hahn geschlossen und die Wasserstrahlpumpe wird dadurch für andere Zwecke verfügbar. Um eine Controle über die Verdünnung des Raumes in der Filtrirflasche zu haben, stellt

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. **16**, 872—873. — [2] Compt. rend. **123**, 263—264. — [3] Chemikerzeit. **21**, 415.

man in dieselbe als Manometer ein oben zugeschmolzenes Röhrchen, welches sich in dem Maſse mit der Filtratflüssigkeit füllt, als die Verminderung der Verdünnung vor sich geht. Bezugsquelle: Max Kaehler u. Martini, Berlin W. *Mt.*

H. J. Hamburger[1]) beschreibt *einen Apparat, welcher gestattet, die Gesetze von Filtration und Osmose strömender Flüssigkeiten bei homogenen Membranen zu studiren.* Er beruht auf der Verwendung von Nitrolgaze als Stützpunkte für die homogenen Membranen, die aus einem mit Gelatine, Agar-Agar oder Collodium gleichmäſsig überzogenen Metallnetz bestehen und in ein weites Mantelrohr aus Glas eingeführt sind. Durch ein Röhrensystem kann man nach Belieben durch das Mantelrohr oder durch die Membranen Flüssigkeitsströme leiten und auf einander wirken lassen. Der Apparat zeichnet sich nach Verfasser dadurch aus, daſs filterfreie und dünne Membranen verschiedenster Form leicht angefertigt werden und in ihrer Zusammensetzung geändert werden können, daſs der hydrostatische Druck zu messen und die Flüssigkeitsströmung in den Kreis der Versuche über homogene Membranen aufzunehmen ist. *Ps.*

Von G. Berte[2]) wird ein *neuer Apparat zum raschen Filtriren von Niederschlägen* angegeben. Der Trichter wird in eine 125 ccm fassende Saugflasche, die mit Wasser gefüllt ist, eingesetzt. Sie ist mit einer 2 Liter-Saugflasche verbunden, auf deren Boden der kürzere Schenkel eines Hebers reicht. Der längere Schenkel trägt an einem Kautschukschlauch ein ausgezogenes Kugelröhrchen. Es wird gesaugt, bis dieser mit Wasser gefüllt ist. Durch Reguliren des ausflieſsenden Wassers läſst sich ein beliebiger Unterdruck in der kleinen Flasche erzeugen. *Ps.*

A. Pindstofte[3]) will durch *einen verticalen Filtrirapparat* vermeiden, daſs die Flüssigkeit den sich im Filter sammelnden Bodensatz passiren muſs und erreichen, daſs die Filtration immer bei gleichmäſsigem Druck stattfinden kann. Die Filtermasse wird zwischen zwei verticalen Wänden aus Drahtnetz angebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wird aus dem Zwischenraum zwischen Filtermasse und Unterlage abgeleitet. Der Bodensatz kann ohne Unterbrechung des Filtrirens abgezogen werden. *Ps.*

Augustus E. Knorr. Einige neue Formen von Apparaten[4]).

---

[1]) Arch. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth., 1896, Heft 1; Ref.: Ber. 29, 873. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 1, 248; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 233. — [3]) Norw. Pat. Nr. 4396 vom 25. März 1895; Chemikerzeit. 20, 328. — [4]) Chem. Centr. 68, II, 1092; Amer. Chem. Soc. J. 19, 817—820.

— Der Verfasser beschreibt einen Filtrirheber, welcher die Flüssigkeit aus einem Gefäſs in einen Trichter füllt und, wenn der Trichter voll ist, durch ein Schwimmventil automatisch geschlossen wird. Ferner wird ein Gasentwickler beschrieben, an dem nur eine Hebervorrichtung zum Absaugen der verbrauchten Säuren neu ist. *v. Lb.*

Th. Omeis. Neue, speciell für analytische Zwecke geeignete Filtrirgestelle[1]. — Verfasser beschreibt ein sehr einfaches Filtrirgestell, bestehend aus einem 0,5 bis 0,6 cm dicken Eisenring von 11 cm lichter Weite, darüber an einem rechtwinklig gebogenen Eisendraht ein gleicher Ring von 5 cm Weite in solcher Höhe, daſs der darin ruhende Trichter gerade die Wand des Becherglases berührt. *Mr.*

W. Diamond[2] giebt eine *Filtrirflasche* an, die sich namentlich bei groſsen Flüssigkeitsmengen empfehlen wird, da man das Filtrat entfernen kann, ohne den Stopfen mit dem Trichter abzunehmen. Sie hat die Gestalt eines Scheidetrichters. Ungefähr in seiner Mitte springen Zapfen vor, mit denen die Flasche auf dem Ringe eines Dreifuſses aufgelegt werden kann. In der oberen Hälfte hat sie zwei seitliche Röhrenansätze, von denen der eine zur Saugpumpe geht und der andere, mit Hahn versehene, geöffnet wird, wenn zum Ablassen der Flüssigkeit der Flasche Luft einströmen soll. *Ps.*

M. Gröger. Ein Apparat zur quantitativen Elektrolyse[3]. — Derselbe besteht aus einem Batterieglase von rechteckigem Querschnitt; die Schmalseiten des Glases sind durchbohrt und gestatten so die Einführung zweier Platindrähte, die zum Befestigen der Kathode und Anode dienen und auſsen durch Klemmschrauben festgehalten werden. Die Kathode besteht aus einem quadratischen, etwa 12 g schweren, ebenen Platinblech von 70,7 mm Seitenlänge (d. i. 1 qdm Oberfläche) und wird zwischen den etwa 25 g schweren Anodendraht eingehängt. Die Anwendung eines Platinbleches von der durch eine Figur veranschaulichten Form hat den Vortheil, daſs die Stromdichte auf der ganzen Fläche nahezu gleich ist, daſs, wenn die Flüssigkeit über den oberen Rand reicht, ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter die Stromstärke für 1 qdm angiebt, und daſs ferner der Niederschlag des Metalles sich gleichmäſsig festsetzt. *Hf.*

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 755; Centralbl. Nahr.- u. Genuſsm. 2, 277—278. — [2]) Chem. News 74, 283. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 625; Zeitschrift anal. Chem. 36, 368.

A. Gawalowski. Ein einfacher elektrolytischer Apparat[1]). — Auf einer Glasplatte steht eine Platinschale, über die ein Trichter gestülpt ist; durch das Trichterrohr wird die andere Elektrode, ein senkbarer Zinkstab, eingeführt. Der Trichter verhindert Verluste durch die bei der Elektrolyse auftretenden Gasbläschen. Der Stromschlufs wird durch einen Zink und Platin berührenden Draht hergestellt. *Mr.*

Henry Blackman. Anode für elektrolytische Zwecke[2]). — Die Anode besteht aus einer gegossenen Platte von *magnetischem* Eisenoxyd, zu deren Herstellung die sog. schwarze Schlacke ein geeignetes Material bietet. Es genügt auch, eine Eisenplatte mit einer Schicht dieses magnetischen Oxyds zu überziehen. *Bs.*

Adolf Koch. Elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode[3]). — Ein Unterschied gegen die sonst gebräuchlichen derartigen Apparate besteht nur darin, dafs das gebildete Amalgam und etwa abgefallene Kohlentheilchen der Anode durch Oeffnen eines Schiebers von der Kathode entfernt werden können. *Fg.*

B. Neumann[4]) unternahm in seinem Werke: *Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie*, eine kritische Prüfung der Vorschriften und Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse und hob die Fälle hervor, in denen man die Elektrolyse in der Praxis der analytischen Chemie mit wirklichem Nutzen anwenden kann. *Wy.*

H. Erdmann[5]) berichtete über eine *einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hülfe des Telephons.* Da die Leitfähigkeiten äquivalenter Lösungen von Elektrolyten, die sich einander chemisch nahe stehen, z. B. der Alkalisalze, nahezu gleich sind, sind demnach auch die Leitfähigkeiten gleichprocentiger Lösungen derselben den Molekulargewichten annähernd proportional. Es läfst sich nun aus der Leitfähigkeit der Lösung eines Gemisches zweier solcher Salze die Zusammensetzung des Gemisches quantitativ berechnen. Zu diesem Zwecke werden zwei in die beiden Zweige einer Wheatstone'schen Brücke eingeschaltete Widerstandsgefäfse zunächst mit einer Lösung des einen Bestandtheiles beschickt und das Verhältnifs der Widerstände mit Hülfe des Telephons bestimmt; darauf wird das eine Gefäfs zunächst mit

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 1075; Centralbl. Nahr.- u. Genufsm. 2, 343. — [2]) Patentbl. 18, 475. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 1146; Zeitschr. Elektrochem. 4, 30—33. — [4]) Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale 1896. — [5]) Ber. 30, 1175—1182.

einer gleichprocentigen und gleichtemperirten Lösung des anderen Bestandtheiles und dann mit einer solchen des Gemisches gefüllt und in beiden Fällen ebenfalls das Verhältnifs der Widerstände bestimmt. Aus der dem Procentgehalt proportionalen Ab- bezw. Zunahme dieses Verhältnisses ergiebt sich dann die Zusammensetzung des Gemisches. — Die Beleganalysen zeigen im Allgemeinen befriedigende Uebereinstimmung. *Wy.*

Augustus H. Gill. Eine verbesserte Pipette zur Absorption von Leuchtgasbestandtheilen [1]). — Die Pipette ist insofern verbessert, als sich an die Absorptionskugel ein cylindrischer Theil ansetzt, der, wie beim Apparat von Orsat, mit Glasröhren gefüllt ist. An diesen soll beim Zurücksaugen des Gases die Absorptionsflüssigkeit haften bleiben, während keine Gasblasen in der Pipette beim Zurücksaugen verbleiben können. *Mr.*

Otto Bleier. Ueber vier neue Methoden der Gasabmessung [2]). — Verfasser beschreibt eine neue Compensationsmethode, dann eine Modification der von Petterson. Dann ferner Gasmessungen durch Bestimmung des Druckes bei wechselndem Volum und schliefslich neue Gasmefsröhren mit Reserveröhren. Da die apparativen Einzelheiten ohne Figur nicht erläutert werden können, wird hiermit auf das Original verwiesen. *Mr.*

Buisson. Technische Gasanalyse [3]). — Der nachstehend beschriebene Apparat soll den Orsat'schen Apparat ersetzen. Der Apparat besteht aus einer Gasbürette mit Niveaukugel und einer Absorptionspipette, deren einer capillarer Schenkel mit der Gasbürette in Verbindung steht und deren anderer weiterer Schenkel die leichte Entfernung der Absorptionsflüssigkeit zuläfst. *Hf.*

J. Kent Smith u. J. W. Towers. Apparat für Gasanalyse [4]). — Als Sperrflüssigkeit dient bei dem Apparat Quecksilber; Wasser oder mit Gas gesättigtes Wasser hat bei der Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure im Leuchtgas keine befriedigenden Resultate gegeben; gesättigtes Wasser kann nur bei Durchschnittsproben in Frage kommen. Der verwendete Gassammler besteht aus einer Glaskugel, welche oben durch eine Capillare mit einem Dreiweghahn von $1^1/_2$ mm Weite geschlossen ist; unten befindet sich an der Kugel auf der einen Seite ein Rohr, welches mit einer Orsat'schen Flasche, die als Quecksilber-

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 622; Amer. Chem. Soc. J. 18, 67. — [2]) Ber. 30, 2753—2759. — [3]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 461—465; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 218. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 400—403.

reservoir dient, in Verbindung steht und zum Füllen der Kugel mit Quecksilber dient; etwa in der Mitte befindet sich ein Quetschhahn; auf der anderen Seite ist eine Capillare mit einem Glashahn von 1 mm Weite zum Entleeren bei der Probenahme angebracht. Der obere Dreiweghahn ist durch eine ringförmige Erweiterung und einen starken Gummiring so in der Bohrung befestigt, dafs er nicht herausgeschleudert werden kann. Will man während einer längeren Zeit eine Durchschnittsprobe entnehmen, so hält es wegen Verunreinigungen des Quecksilbers schwer, letzteres stets gleichmäfsig langsam abfliefsen zu lassen; dieses erreicht man dadurch, dafs man in die Bohrung des Hahnes einen Einsatz macht, der mit der Spitze dem einfliefsenden Quecksilber entgegensteht; dadurch werden Verunreinigungen des Quecksilbers zurückgehalten, ohne dafs ein gleichmäfsiger Abflufs des Quecksilbers gehindert wird. Der eigentliche Untersuchungsapparat entspricht dem Orsat'schen Apparate; die getroffenen Aenderungen lassen die Verwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit zu. Die Absorptionsgefäfse bestehen aus einer verticalen Reihe von pilzartigen Gefäfsen, welche jedesmal mit dem oberen Ende in das überstehende Gefäfs bis kurz oberhalb des Bodens hineingreifen, so dafs in jedem Gefäfs sich absorbirende Flüssigkeit befindet; in Folge dessen mufs das Gas die absorbirende Flüssigkeit mehrmals durchstreichen und ist durch die Anordnung auf einen kleinen Raum eine grofse Absorptionsfläche geschaffen. Bei vergleichenden Versuchen hat sich diese Anordnung bewährt. *Hf.*

O. Bleier. Ueber gasanalytische Apparate [1]). — Der Verfasser beschreibt einen Universalapparat für die technische Gasanalyse und Explosionscapillaren, in welchen die Einwirkung des elektrischen Funkens oder elektrisch glühend gemachter Drähte auf Gasgemische vorgenommen werden soll. Die letzteren haben eine cylindrische Erweiterung, in welche die Zuleitungen eingeschmolzen sind, mit capillaren Ansätzen, welche zur Zu- und Ableitung der Gase dienen. — Für die Stickstoffbestimmung eignen sich dieselben ebenfalls, wenn der in richtigem Verhältnifs mit Sauerstoff gemengte Stickstoff durch eine automatische Vorrichtung durch die Capillare, welche mit einer mit verdünntem Alkali gefüllten Gasbürette und Gaspipette in Verbindung steht, öfter hin und her geleitet wird. *Bt.*

Georg F. Kuntze. Apparat zur Kohlensäurebestimmung [2]).

---

[1]) Ber. 30, 697—701. — [2]) Pharm. Centr.-H. 38, 509—511.

— Der vom Verfasser construirte Apparat unterscheidet sich von Apparaten ähnlicher Construction nur sehr wenig. In einem Erlenmeyer'schen Kölbchen wird die abgewogene Substanz zersetzt. In dem doppelt durchbohrten Kork befindet sich einerseits die zur Säureaufnahme dienende Pipette, andererseits das Ableitungsrohr für die entbundene Kohlensäure. Um Feuchtigkeit zurückzuhalten, ist das Ableitungsrohr mit einer Peligot'schen Kugelröhre versehen, die Fortsetzung bildet ein S-förmiges Rohr und an dieses schliefst sich das Chlorcalciumrohr an. Der Vorzug, den dieser Apparat vor analog construirten Apparaten haben soll, liegt darin, dafs die Fehlergrenze wesentlich geringer bei dem veränderten Apparat ist, als bei denen älterer Construction. Handhabung des Apparates ist dieselbe wie bei allen den Apparaten, bei denen man die Kohlensäure auf indirectem Wege (Gewichtsverlust) ermittelt. Zu beziehen ist derselbe bei Wendt und Peschler, Berlin N, Chausseestrafse 10 und 11. *Tr.*

Charles A. Doremus. Method of collecting and analyzing the gases in canned goods [1]. — Verfasser beschreibt eine Vorrichtung, um aus Conservenbüchsen von Blech die Gase für die Analyse aufzufangen, und giebt eine Reihe von Analysen derartiger Gase. Kohlensäure ist der Hauptbestandtheil derselben, wenn die Gase einen fauligen Geruch zeigen; im anderen Falle herrscht Wasserstoff vor. *Bm.*

Ernst Murmann. Verbrennungsschiffchen mit Abtheilungen [2]. — Um eine stürmische Zersetzung vor Allem bei leicht zersetzlichen Stoffen bei der Verbrennungsanalyse zu vermeiden, hat Verfasser ein Schiffchen mit einer Anzahl von Querwänden benutzt. Beim Schmelzen mufs jeder Theil der Substanz in der Abtheilung verbleiben, in der er sich befand, und kann sich nicht in den noch nicht geschmolzenen Theil wie in einen Docht hineinziehen. Selbst Pikrinsäure läfst sich auf diese Weise glatt verbrennen. Sehr leicht entzündliche und brisante Körper darf man nicht ohne Beimischung einer trägen Substanz verbrennen. Die Schiffchen sind in zwei Gröfsen mit je zehn Abtheilungen zu beziehen von Lenoir u. Förster, Wien. *Tr.*

Allgemeine analytische Reagentien und Methoden.

Woy. Zum Entwurfe der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufs-

[1] Amer. Chem. Soc. J. **19**, 733—735. — [2] Zeitschr. anal. Chem. **36**, 380—381.

mitteln etc.[1]). — Es mufs als wünschenswerth bezeichnet werden, dafs in einem Einleitungscapitel festgelegt wird: 1. Welche Atomgewichte benutzt werden sollen; 2. in welcher Weise die Herstellung der Normallösungen, speciell der Normalsäure, zu erfolgen hat; 3. nach welchen Grundsätzen auch für die Praxis die Mefsgefäfse einheitlich zu calibriren sind. — Bei den allgemeinen Untersuchungsmethoden fehlt die Methode der Bestimmung der Salpetersäure nach Devarda, welche sich durch Einfachheit und Sicherheit der Ausführung auszeichnet, ferner die Aufführung und Definirung der Säurezahl. Die Arbeit von Kjeldahl über die Bestimmung der Zuckerarten ist zu wenig berücksichtigt. Bei Zuckerbestimmungen empfiehlt sich die Wägung des Kupfers als Oxyd. Als Inversionssäure kommt auch die Oxalsäure in Betracht. Alkohol und Bleiessig beeinflussen die Polarisation der Lävulose und sind deshalb vorher zu entfernen; zur Entfernung des Bleies wird statt Natriumsulfat besser Natriumphosphat verwendet. Als Polarisationstemperatur wird zweckmäfsig nach dem Vorschlage von W. Fresenius 20° angenommen. Zur Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure eignet sich die Methode des Verfassers besonders gut. Die Bestimmung des specifischen Gewichts läfst sich vermittelst des Pyknometers von Boot mit Doppelmantel und luftleerem Zwischenraum in kürzerer Zeit bei gleicher Genauigkeit ausführen, als nach der Vorschrift der amtlichen Anweisung für Weinuntersuchung. *Hf.*

J. F. Liverseege. The statement of analytical results[2]). — Der Verfasser wünscht, dafs durch die Angaben der Resultate quantitativer Analysen der Grad der Genauigkeit angegeben werden soll durch Weglassen aller Decimalstellen, welche in die Versuchsfehlergröfse fallen. Das Zeichen $^0/_0$ soll nur für Gewichtsprocente gebraucht werden, für Volumenprocente aber das Zeichen *v/v*, für Gramm in 100 ccm das Zeichen *w/v* (weight on volume). *v. Lb.*

L. Lafay. Sur une modification aux méthodes d'analyse qualitative actuellement employées pour la recherche des bases[3]). — Verfasser empfiehlt zum Nachweis der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Basen für die qualitative Analyse folgenden, aus der Tabelle ersichtlichen Gang:

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 433—438. — [2]) Analyst 22, 87—89. — [3]) J. Pharm. Chim. 6, 224—228.

Niederschlag durch $(NH_4)_2S$:

- Unlöslich in HCl 1 : 10; löslich in Königswasser . . . . Ni, Co
- Löslich in HCl 1 : 10, diese Lösung behandelt mit KOH in der Wärme:
  - Flüssigkeit, in der man nachweist . . . . Al, Zn
  - Niederschlag Mn, Cr, Fe und Phosphate und Oxalate etc. von Ba, Sr, Ca, Mg
    - Eine Probe dieses Niederschlages dient
      - zur Manganschmelze . . . . Mn
      - zur Bleichromatreaction . . . Cr
      - zur Berlinerblaureaction . . . Fe
    - Den Rest des Niederschlages kocht man längere Zeit mit $K_2CO_3 + Na_2CO_3$, filtrirt und erhält:
      - eine Flüssigkeit: Phosphate, Borate, Oxalate von K u. Na
      - einen Niederschlag: 1. Mn, Cr, Fe, 2. Phosphate von Ba und Sr (unvollständig), 3. Carbonate von Ba, Sr, Ca, Mg. Man löst in verdünnter Salzsäure, neutralisirt durch Ammoniak und fällt durch Schwefelammonium. Man erhält:
        - einen Niederschlag von Mn, Cr, Fe; Phosphate von Ba, Sr (wird nicht weiter berücksichtigt)
        - eine Lösung, enthaltend die Chloride von Ba, Sr, Ca, Mg, die wie gewöhnlich getrennt werden.

Mt.

S. W. Parr. Sodium peroxyde as a third group reagent [1]. — Der im Gang der Analyse durch Ammoniak und Ammoniumsulfid erhaltene Niederschlag enthält theils als Hydroxyde, theils als Sulfide Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Aluminium, Zink und Chrom. Man löst ihn in der Wärme mit concentrirter Salpetersäure, neutralisirt nahezu mit Natronlauge und giebt langsam unter Umrühren festes Natriumsuperoxyd hinzu. Man kocht und filtrirt. Der Niederschlag enthält Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel. Eisen wird durch Rhodankalium, Mangan, das als Superoxyd vorhanden, mit Bleisuperoxyd nachgewiesen. Kobalt wird bei Abwesenheit von Eisen und Mangan durch Kochen eines Theiles des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, Zufügen von Jodkalium und Stärkelösung erkannt. Bei Gegenwart von Eisen und Mangan durch Perlprobe. Zum Nachweis des Nickels kocht man einen Theil des Niederschlages mit Bromwasser bis zur

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 341—346.

völligen Austreibung des Broms und giebt verdünnte Jodkaliumlösung und Stärkelösung hinzu. Letztere färbt sich blau nach der Gleichung: $(Ni(OH)_3 + KJ = Ni(OH)_2 + KOH + J$. In der Lösung verblieb Aluminium, Zink und Chrom, welch letzteres schon durch die gelbe Farbe der Lösung zu erkennen ist. Man säuert mit Salzsäure an, kocht und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag enthält Aluminiumhydroxyd und wenig Chromhydroxyd. Man löst denselben mit Salzsäure und wiederholt die Fällung mittelst Natriumsuperoxyd, worauf nur Aluminiumhydroxyd abgeschieden wird. In der Lösung wird Zink durch Kaliumferrocyanid, das weifsen Niederschlag hervorruft, und Chrom durch Reduction der Chromsäure in salzsaurer Lösung durch Alkohol als grünes Chromichlorid erkannt. — Wenn Phosphorsäure gefunden wurde, so wird dieselbe vorher durch Kochen mit gekörntem Zink in bekannter Weise abgeschieden, und dann erst durch Ammoniak und Ammoniumsulfid gefällt. *Mt.*

H. Lescoeur. Die Neutralität der Salze und die gefärbten Indicatoren [1]). — Die Erklärung für Basen, Säuren und neutrale Salze aus deren Verhalten gegenüber Lackmus ist nicht immer stichhaltig, denn es giebt Verbindungen, die nach ihrer chemischen Constitution als neutrale Salze zu gelten haben, welche aber Lackmus roth färben, sich also wie eine Säure verhalten, z. B. Zinksulfat. Es ist deshalb richtiger, die Definitionen für Base, Säure und neutrale Salze dahin zu fassen, dafs die Rothfärbung des Phenolphtaleïns und die Blaufärbung des Lackmus freies Alkali, die Rosafärbung des Helianthins eine freie Säure anzeigt, dafs als neutral der zwischen diesen beiden liegende Zustand anzusehen ist, bei welchem einerseits Helianthin nicht gefärbt wird, andererseits Phenolphtaleïn farblos und Lackmus roth bleibt. *Hf.*

G. Lunge und Ed. Marmier. Zur Frage der Empfindlichkeit von Indicatoren [2]). — Die Angabe von Lunge, Schmid und Hoffmann [3]) wird bestätigt, dafs das von Fischer und Philipp [4]) als Indicator für freie *Säuren* empfohlene *Dimethylamidoazobenzol* (Dimethylanilinazobenzol), $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_5$, weniger empfindlich ist, als das *Methylorange*, $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4SO_3H$, dessen Muttersubstanz jenes ist. Der Unterschied in der Empfindlichkeit der beiden Substanzen nahm beim Steigen der Temperatur zu. *Brt.*

[1]) Bull. soc. chim. 17, 23—26. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 3—4. — [3]) JB. f. 1885, S. 1891. — [4]) Daselbst, S. 1890.

Bidwell Breed. Ueber die Verwendung von Phenolphtaleïn und Methylorange bei Titrationen [1]). — Die Beobachtungen bezüglich des Phenolphtaleïns stimmen mit denen von Scheiding überein. Methylorange ist vorzuziehen; es ist ebenso empfindlich wie Phenolphtaleïn, wird aber durch die Gegenwart von Kohlensäure nicht beeinflufst. Mit Phenolphtaleïn kann man nur dann richtige Resultate erhalten, wenn man nach erfolgter Neutralisation kocht und die dabei wieder auftretende Rothfärbung durch erneuten Säurezusatz zum Verschwinden bringt. *Hf.*

A. v. Kalecsinszky. Aufbewahrung chemisch reiner alkalischer Lösungen [2]). — Der hierzu benutzte Becher aus Silber oder Platin steht in einer niedrigen Metallschale und über denselben ist eine den Becher ziemlich dicht einschliefsende Flasche mit abgesprengtem Boden gestülpt. Die Flasche ist unten abgeschliffen und kann mit der Metallschale verschraubt werden; vollkommene Dichtung wird durch einen Gummiring bewirkt. Auf diese Weise ist die Flüssigkeit in dem Becher vor Staub und Dämpfen geschützt. Zur leichten Herausnahme der Flüssigkeit ist die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Die in diesen eingesetzten Röhren haben die Form wie die der gewöhnlichen Spritzflaschen. Das Steigrohr ist ebenfalls aus Silber oder Platin hergestellt. *Hf.*

J. Habermann. Ein Beitrag zur Herstellung arsenfreier Reagentien [3]). — Es wird mit Rücksicht auf den gerichtlich-chemischen Nachweis des Arsens bemerkt, dafs die Salzsäure und das Ammoniak des Handels, auch wenn sie als chemisch rein bezeichnet werden, fast immer Spuren von Arsen enthalten. Auch das Schwefeleisen, welches zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff dient, ist stets arsenhaltig, weshalb auch jenes Gas immer Arsen enthält, ebenso wie das mit Hülfe solchen Schwefelwasserstoffs erzeugte Schwefelammonium. Die Befreiung des *Schwefelwasserstoffs* von Arsen gelingt leicht nach dem Verfahren von Jacobsen [4]). Um die *Salzsäure* von Arsen frei zu machen, destillire man sie nach Zusatz von etwas Kaliumchlorat (0,5 g pro Liter). Dabei werden die ersten Antheile des Destillates verworfen, weil sie freies Chlor enthalten. Das gesammte Arsen verbleibt in der Retorte. Um das *Ammoniak* von Arsen zu befreien, destillirt man es mit etwas übermangansaurem Kalium. Arsenfreies

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 184—185. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 384; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 36, 309. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 201—202. — [4]) JB. f. 1887, S. 2382.

Schwefelammonium wird aus ebensolchem Schwefelwasserstoff und Ammoniak hergestellt. *Brt.*

S. P. L. Sörensen. Ueber die Anwendung normalen Natriumoxalats in der Titriranalyse[1]). — Das normale Natriumoxalat erhält man leicht in reinem und wasserfreiem Zustande auf folgende Weise: Man löst das Handelsproduct in der nöthigen Wassermenge (1 Thl. Natriumoxalat wird bei 15° C. in etwa 32 Thln. Wasser gelöst, kochendes Wasser löst die doppelte Menge), macht mit Natron schwach alkalisch und läfst in einem hohen Cylinderglase bis zur vollständigen Klärung stehen; dadurch werden die Unreinigkeiten, besonders Calciumoxalat, niedergeschlagen; nunmehr filtrirt man die Flüssigkeit. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis auf etwa $^1/_{10}$ seines Volumens eingedampft, wodurch sich das Natriumoxalat krystallinisch ausscheidet, während etwa vorhandenes Kali als Kaliumoxalat, die Chloride, Sulfate und freies Natriumhydroxyd in Lösung bleiben. Das ausgeschiedene Natriumoxalat wird abfiltrirt, pulverisirt und mehrmals vor der Wasserluftpumpe mit kaltem Wasser gewaschen. Eine einzige Auflösung und eine erneute Eindampfung des so gewonnenen Salzes ist gewöhnlich hinreichend, ganz reines Salz zu geben, doch mufs diese Operation so lange wiederholt werden, bis die Mutterlauge sich klar und schwefelsäurefrei und von einem so geringen Gehalt von freiem Natriumhydroxyd zeigt, dafs etwa 100 ccm derselben nach Zusatz von ein paar Tropfen Lackmustinctur eine blaue Farbe zeigen, die sich durch Zusatz eines Tropfens Normalsäure in eine deutlich rothe verwandelt. Das so gewonnene Natriumoxalat ist wasserfrei und kann bei 125 bis 150° C. getrocknet werden; es ist nicht hygroskopisch und deshalb leicht genau abzuwiegen. Aus der abgewogenen Menge kann der Natriumgehalt und die später bei der Titrirung erforderliche Säuremenge berechnet werden. Da bei der durch Erhitzen bewirkten Zersetzung des Natriumoxalates zu Natriumcarbonat die Krystalle der ersteren leicht zerspringen und zu Verlusten führen, so verwendet man das Natriumoxalat besser in einer mehr voluminösen Form, in welcher man es durch Filtriren einer warmen, gesättigten, wässerigen Lösung in Weingeist, Filtriren des Niederschlages und Trocknen desselben bei 125 bis 150° C. erhält. Bei der Erhitzung wird stets etwas Kohle gebildet; man setzt deshalb, wenn die Umbildung zu Natriumcarbonat vor sich gegangen ist, den Tiegel mit halb aufgesetztem Deckel der Glühhitze aus, wodurch die Kohle

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 639—643.

verbrennt, am schnellsten durch Schmelzen des Natriumcarbonats. Nach der Abkühlung bringt man den Tiegel mit Inhalt, der aus Natriumcarbonat mit etwas Natriumhydroxyd gemischt besteht, in ein ziemlich hohes Becherglas, setzt Wasser und Normalsäure in geringem Ueberschufs zu, erwärmt und titrirt in bekannter Weise. Auch zur Einstellung von Kaliumpermanganatlösungen kann Natriumoxalat dienen. *Hf.*

D. Vitali. Schweflige Säure als Mittel zur volumetrischen indirecten Analyse[1]). — Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Quecksilberchlorid erhält man neben Schwefelsäure eine dieser äquivalente Menge Salzsäure: $2 HgCl_2 + 2 H_2O + SO_2 = Hg_2Cl_2 + 2 HCl + H_2SO_4$. Titrirt man die Säure, so entspricht die Hälfte derselben dem vorhandenen Quecksilberchlorid. Um dieses zu bestimmen, versetzt man die Chloridlösung, die keine freie Säure enthalten darf oder deren Säuregehalt bekannt sein mufs, mit Schwefeldioxyd in hinreichender Menge und erwärmt auf 70 bis 80°, bis Schwefelwasserstoff einen Tropfen der Lösung nicht mehr bräunt. Man filtrirt, wäscht aus, vereinigt Filtrat und Waschwasser, erwärmt auf 60 bis 80° und titrirt mit Natronlauge, bis ein herausgenommener Tropfen mit Jodsäure und Stärkepapier keine Bläuung mehr giebt. Die Bestimmung von Kupfer wird durch Anwendung von schwefliger Säure und Jodkalium auf Grund folgender beiden Reactionen ausgeführt:

$$1.\quad 2 CuSO_4 + 4 KJ = Cu_2J_2 + 2 K_2SO_4 + 2 J,$$

fügt man gleichzeitig schweflige Säure hinzu, so erhält man:

$$2.\quad 2 CuSO_4 + 2 KJ + SO_2 + 2 H_2O = 2 KHSO_4 + H_2SO_4 + Cu_2J_2.$$

Zur Bestimmung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Kaliumjodid und nachher tropfenweise mit Schwefeldioxyd, bis die braune Färbung fast verschwunden ist, fügt Stärkekleister zu und noch so viel schweflige Säure, bis die Flüssigkeit nicht mehr blau ist. Hierauf wird die gebildete Säure mit Natronlauge titrirt. Die schweflige Säure mufs stets frei von Schwefelsäure sein; da sie recht schnell oxydirt wird, so können eigentlich nur ganz frisch bereitete Lösungen verwendet werden. *Hf.*

E. Riegler. Acidimetrie, Alkalimetrie und Jodometrie mittelst krystallisirter Jodsäure[2]). — An Stelle der bisher in der Alkalimetrie verwendeten Säure empfiehlt sich die Anwendung der Jodsäure (HJO_3); dieselbe hat eine bestimmte und constante Zusammensetzung, enthält kein Krystallwasser und löst sich aufser-

---

[1]) Bull. chim. farm. 33, 257; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 36, 307—308. — [2]) Chem. Centr. 68, I, 1169—1170; Buletinul societătii de Sciiente 6, 37—44.

ordentlich leicht in Wasser; es giebt nur eine einzige krystallisirte Jodsäure; ihre Lösungen zersetzen sich nicht. Man verwendet zweckmäfsig $^1/_4$- oder $^1/_{10}$-Normallösungen mit 44 bezw. 17,6 g krystallisirter Jodsäure pro Liter. Die normale Lösung läfst sich mit den üblichen Indicatoren in der Alkalimetrie bequem anwenden; vorzuziehen ist die Reaction der Jodsäure auf das Natriumthiosulfat nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung: $6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$. 10 ccm einer Lösung von 25 g des krystallisirten Thiosulfats pro 1 Liter Wasser und 20 Tropfen einer frisch bereiteten Stärkekleisterlösung werden mittelst einer $^1/_{10}$-Normallösung der Jodsäure bis zum Beginn der Blaufärbung titrirt. Sind *n* ccm Jodsäure verbraucht und sind 980 ccm das Volumen der zu neutralisirenden Thiosulfatlösung, so müssen letzterer zur Umwandlung in eine $^1/_{10}$-Normallösung $980 \cdot \frac{n-10}{10}$ Wasser zugesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Lösungen einer Base oder eines Alkalicarbonats bequem titriren. Man bringt zu der alkalischen Lösung die $^1/_{10}$-Normallösung des Thiosulfats im Ueberschufs (= *n* ccm), setzt 1 bis 2 ccm Stärkekleisterlösung hinzu und titrirt mittelst der $^1/_{10}$-Normallösung des Thiosulfats bis zum Verschwinden der blauen Färbung zurück. Ist *n'* die Zahl der erforderlichen Cubikcentimeter, so sind $n - n'$ ccm $^1/_{10}$-Normallösung der Jodsäure zur Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit erforderlich und daraus berechnet sich das Gewicht der neutralisirten Base. Bei diesem Verfahren fällt das Verjagen der die Stärkelösung nicht alterirenden Kohlensäure vor dem Schlufs der Operation fort. Mit Hülfe der Jodsäure- und der Natriumthiosulfatlösungen lassen sich leicht auch $^1/_{10}$-Normallösungen von Kalilauge und Natronlauge herstellen. Dieses kann ferner zur Einstellung des Titers der zur Urantitration der Phosphate nothwendigen Dinatriumphosphatlösung dienen; dabei werden 38 ccm einer Lösung von 11 g Dinatriumphosphat in 1 Liter Wasser mit 2 bis 3 ccm Stärkekleisterlösung und 20 ccm $^1/_{10}$-Normaljodsäurelösung versetzt und die überschüssige Menge Jodsäure mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt (vgl. nachsteh. Ref.). *Hf.*

Claude F. Walker. Titration von Natriumthiosulfat mit Jodsäure[1]). — Nach Riegler[2]) verläuft die Reaction zwischen Natriumthiosulfat und Jodsäure nach folgender Gleichung: $6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$. Nachdem alles Natriumthiosulfat zu Tetrathionat oxydirt ist, bildet sich

[1]) Sill. Am. J. 4, 235—242. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

bei dem ersten Tropfen überschüssiger Jodsäure durch Einwirkung derselben auf das entstandene Natriumjodid freies Jod nach folgender Gleichung: $5 NaJ + 6 HJO_3 = 5 NaJO_3 + 3 H_2O + 3 J_2$ und man hat dadurch ein sicheres Mittel für die Endreaction. Diese Schlufsfolgerungen Riegler's sind nicht richtig. Bei den Versuchen des Verfassers wurde zu der zu analysirenden Jodsäurelösung ein Ueberschufs von Jodkalium gesetzt, mit 5 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure angesäuert und das frei werdende Jod durch Titration entweder direct mit Natriumthiosulfat oder nach Neutralisation mit Kaliumbicarbonat mit arseniger Säure bestimmt und ein Sechstel des gefundenen Jods als Jodsäure berechnet entsprechend folgender Gleichung: $5 HJ + HJO_3 = 3 J_2 + 3 H_2O$. Eine Prüfung der chemisch reinen Jodsäure des Handels ergab zunächst, dafs dieselbe mehr Jod enthält, als theoretisch erforderlich ist, wahrscheinlich in Folge von vorhandenem Anhydrid; reine Jodsäure erhält man durch Lösen des Anhydrids, Auskrystallisiren der Säure und Trocknen über Schwefelsäure. Die Jodsäurelösung kann längere Zeit aufbewahrt werden, ohne dafs sich ihr Gehalt verändert. Wurde bei genau eingestellten Lösungen Natriumthiosulfat mit Jodsäure titrirt, so trat die blaue Farbe früher ein, als die theoretisch berechnete Menge zugesetzt war; der Endpunkt der Reaction war dann nachher nicht deutlich. Letzteres war der Fall bei Zusatz von Jodkalium vor oder während der Titration. Die zur Zersetzung einer bestimmten Menge Natriumthiosulfat verbrauchte Jodsäure entspricht nicht der Gleichung Riegler's; es kann mehr und weniger sein. Bei geringem Volumen und Abwesenheit von Jodkalium wird Natriumthiosulfat bereits zersetzt und Jod frei, wenn erst 93 Proc. der theoretischen Menge Säure zugesetzt ist. Bei gröfserer Verdünnung wird die Reaction verzögert, so dafs bei einem Volumen von 250 ccm fast die theoretische Säuremenge verbraucht wird; bei 300 ccm ist bereits ein Ueberschufs von 21 Proc. der theoretischen Menge nothwendig. Jodkalium verzögert die Reaction, so dafs bei geringem Volumen ein Ueberschufs von ungefähr 8 Proc. Jodsäure zur Zersetzung des Thiosulfats zugesetzt werden mufs. Da die Reaction zwischen Natriumthiosulfat und Jodsäure demnach von der Zeit, der Verdünnung und der Menge abhängig ist, so erscheint sie für die Einstellung von Normallösungen nicht verwendbar. *Hf.*

M. Mutnianski. Baryumthiosulfat zur Titerstellung der Lösungen in der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie [1]. —

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 220—221.

Baryumthiosulfat wird leicht erhalten durch Vermischen heifser, möglichst concentrirter Lösungen von 50 Thln. Natriumthiosulfat und 40 Thln. Chlorbaryum. Der entstehende Niederschlag wird zuerst mit lauem, dann mit kaltem Wasser, hierauf mit 95 proc. Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen; nach Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur auf Fliefspapier ist das Salz nach einer Stunde gebrauchsfähig. $\frac{n}{100}$-Baryumthiosulfatlösung werden in folgender Weise bereitet: In ein grofses, Wasser von 17,5° C. enthaltendes Gefäfs wird eine zu drei Vierteln mit Wasser von 17,5° C. gefüllte Flasche gestellt. In diese schüttet man nun fein pulverisirtes Baryumthiosulfat, ohne es zu wägen, in einem gewissen Ueberschufs. Man schüttelt dann die Flasche 15 Minuten lang unter genauer Einhaltung der Temperatur von 17,5° C. und filtrirt hierauf durch ein trockenes doppeltes Filter. Das so gewonnene Filtrat ist eine ideal genaue $\frac{n}{100}$-Baryumthiosulfatlösung. Dieselbe empfiehlt sich unter Benutzung der Jodometrie zur Controle von Normalsäuren und umgekehrt auch von Normallaugen, besonders auch wegen der grofsen Empfindlichkeit des Jods gegen Stärke, welche die Genauigkeit der in der Acidimetrie und Alkalimetrie üblichen Indicatoren übertrifft. Dieser Anwendung liegen die durch nachstehende Gleichungen veranschaulichten Reactionen zu Grunde:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$$
$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 6J.$$

Hf.

Chr. Meinecke und K. Schroeder. Versuche über die Haltbarkeit titrirter Permanganatlösungen unter Bedeckung durch Vaselinöl [1]). — Kaliumpermanganatlösungen können, selbst wenn sie aus reinstem krystallisirtem Salze bereitet sind, eine Titerveränderung zeigen. Als Schutzmittel hiergegen ist Vaselinöl zu empfehlen. Zur Prüfung der Frage, ob das käufliche Vaselinöl etwa durch einen Gehalt an leicht oxydirbaren Stoffen reducirend auf Permanganat wirke, wurde dasselbe verschiedenen Waschoperationen mit Kaliumpermanganat-, Baryumhydroxyd-, Schwefelsäure- und Kaliumpermanganatlösungen unterworfen. Genaue, durch Monate verfolgte Titerprüfungen der mit so gereinigtem Vaselinöl bedeckten Permanganatlösung lehrten jedoch, dafs in keinem Falle ein gegen Kaliumpermanganatlösung indifferentes

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 559; Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3, 5—9.

Vaselinöl erlangt wurde und dafs die Umständlichkeit der Reinigungsoperationen in keinem Verhältnifs zu dem erreichten Effect stand. Käufliches Vaselinöl genügt vollständig, den Titer von Kaliumpermanganatlösungen auf zwei Monate praktisch constant zu erhalten. *Hf.*

Charles W. Folkard. Ueber die Grenze der in der Colorimetrie zu erreichenden Genauigkeit [1]). — Durch eine grofse Anzahl von Versuchen in den Jahren 1893 und 1896 ist Verfasser zu dem Schlufs gekommen, dafs die colorimetrischen Methoden bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften sehr gute Resultate geben; die letzteren differiren um $^1/_{40}$ bis $^1/_{50}$ und durchschnittlich um 1 Proc. in Procenten der angewandten Substanz. Die Versuche betreffen vorzugsweise die blau, gelb und roth gefärbten Lösungen. *Hf.*

Wilh. Thörner. Beiträge zur Verwendung der X-Strahlen im chemisch-analytischen Laboratorium [2]). — Bei allen Versuchen wurde mit einer Funkenlänge von 8 bis 10 cm bei mittelschneller Platinunterbrechung gearbeitet. Die festen Körper und Verbindungen (Salze etc.) befanden sich in fein zerriebenem Zustande in 1 cm hohen, dünnen, offenen Pappschachteln von 38 mm Durchmesser, die flüssigen Stoffe und Verbindungen in gleich hoher Schicht in ca. 3 cm weiten und 2 cm hohen, unten mit einer thierischen Membran verschlossenen Glascylindern. Die rein organischen Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, waren für die X-Strahlen sehr leicht durchlässig, auffallend weniger durchlässig zeigten sich die organischen Halogenderivate, die organischen Schwefelverbindungen und überhaupt alle organischen Verbindungen mit anorganischen Säuren oder Basen. Die rein anorganischen Stoffe und Verbindungen setzten dagegen dem Durchgang der X-Strahlen einen viel gröfseren Widerstand entgegen, doch scheint derselbe nicht immer umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte dieser Körper zu sein. Eine Ausnahme hiervon machten nur die untersuchten Verbindungen des Bors und des Lithiums (Borsäure, borsaures Natron und kohlensaures Lithium) und der Kohlenstoff in Gestalt von Diamant und amorpher Kohle, welche sich ebenfalls als leicht durchlässig erwiesen. Auf Grund dieser Beobachtungen konnte in den Nahrungsmitteln der Zusatz von Mineralbestandtheilen (wie kohlensaurem Kalk, Gyps, Schwerspath) nachgewiesen werden; bei derartigen Versuchen müssen stets reine

[1]) Chem. News 75, 73. — [2]) Chemikerzeit. 21, 429—436.

Vergleichsproben mit photographirt werden. Auch rein ausgeschmolzene Fette: Butter, Schmalz, Talg, Margarine und verschiedene Pflanzenfette und fette Oele, waren annähernd gleich leicht durchlässig für die X-Strahlen und Kochsalzzusatz konnte darin leicht nachgewiesen werden. Bei den verschiedenen Brotsorten hängt die Durchlässigkeit für die X-Strahlen von der inneren Porosität ab und steht vielleicht in einer gewissen Beziehung zu der Verdaulichkeit derselben. Rahm, Vollmilch, Magermilch, stark gewässerte Milch und reines Wasser erwiesen sich als annähernd ziemlich gleich. Bei den verschiedenen Kaffeesorten ist ein wesentlicher Unterschied in der Qualität nicht zu erkennen; eine Verfälschung mit künstlichen, aus Brotteig oder Thon hergestellten Bohnen ersieht man sofort bei der Durchleuchtung mittelst X-Strahlen; während man bei den Kaffeebohnen die ganze Structur der Samenlappen erhält, geben die aus Brotteig hergestellten Kunstbohnen ein vollkommen structurloses Bild, die aus Thon hergestellten Bohnen ein tiefschwarzes Gebilde ohne jede Structur. Aehnliche Verhältnisse liegen beim Thee vor und gelingt es leicht, die mit anorganischen Farbmitteln wieder aufgefrischten und gleichzeitig beschwerten Theesorten zu erkennen. Bei Haselnüssen, Wallnüssen, Knackmandeln, Paranüssen etc. ist leicht festzustellen, ob dieselben frisch und voll oder alt und taub oder verdorben und wurmstichig sind. Ferner wurden Gewürze (schwarzer und weifser Pfeffer, Muscatnufs, Zimmet, Muscatblüthe, Safran, Ingwer, Vanille) untersucht. Rohpetroleum, Schmieröle und Brennpetroleum sind leicht durchlässig; bei Tinte waren die Versuche ohne Erfolg. Die Gespinnste und Gewebe von Leinen, Baumwolle und Wolle ergaben bei diesen Untersuchungen anscheinend ganz gleich leichte Durchlässigkeit und keine charakteristischen Unterscheidungsmerkmale. Dagegen zeigten verschiedene Nähseidensorten des Handels eine sehr verschieden grofse Durchlässigkeit für die X-Strahlen und zwar scheint dieselbe umgekehrt proportional dem Aschengehalt der Seiden zu sein; durch die X-Strahlendurchlichtung kann somit eine Beschwerung der Seide leicht festgestellt werden. Für die Untersuchung anderer Gebrauchsartikel und Schmuckgegenstände ist wichtig, dafs Horn sich als leicht, Hirschgeweih als etwas schwerer und Knochen als schwer durchlässig für die X-Strahlen erwiesen. Schmuckgegenstände aus Jet sind leicht, aus Schwarzglas hergestellte Imitationen schwer durchlässig; Korallen und die aus glasartigen Stoffen hergestellten Nachbildungen sind schwer durchlässig, dagegen die aus Celluloid oder Harzmasse verfertigten

Nachbildungen leicht durchlässig. Elfenbein, Schildpatt und die Imitationen derselben sind leicht durchlässig, ebenso Bernstein und seine Nachbildungen. Pflanzentheile und Mineralien geben ebenfalls ganz charakteristische Bilder. Mit allen neueren Röntgenröhren (von E. Leybold, von R. Blinsdorf, von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft Berlin, Röntgenlampe von Siemens und Halske) sind gute Resultate erzielt. *Hf.*

J. M. van Bemmelen. Die Bestimmungsmethode für die organische Substanz, den Schwefel und das Wasser in Knochen[1]. — Die Bestimmung bietet Schwierigkeiten, denn bei der Veraschung an der Luft geht die Kohlensäure theilweise fort, das Eisensulfid (FeS_2) geht in Sesquioxyd über, wobei es fraglich ist, ob die gleichzeitig entstehende schweflige Säure oder Schwefelsäure entweicht oder an Kalk gebunden bleibt. Das Manganoxydul wird beim Veraschen oxydirt. Die organische Substanz und das über 110° entweichende Wasser lassen sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und aus dem Glühverluste nur annähernd berechnen. Verfasser befolgt nun dieselbe Methode, welche er[2] für die Bestimmung des Wassers, des Schwefels, des Humus u. s. w. in Ackererden angegeben hatte. Der Pyrit blieb beim Ausziehen mit Salzsäure vollständig zurück, und beim Erhitzen im Luftstrome ging der Schwefel desselben in Schwefeltrioxyd über. Es wurde ferner die Bestimmung von Phosphorsäure, Mangan, Eisen, Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Kali berücksichtigt. *Brt.*

L. de Jager. Eine neue Methode zur Bestimmung freier Säure neben Phosphaten[3]. — Das Verfahren beruht darauf, dafs in einer Lösung neben freier Säure nur Monophosphate zugegen sein können, z. B. $Ca(H_2PO_4)_2$. — Wenn eine solche Flüssigkeit in der Hitze mit Alkali und Phenolphtaleïn titrirt wird, so tritt Rothfärbung ein, wenn die freie Säure in neutrales Salz übergeführt, alles Calcium als Tricalciumphosphat ausgefällt und aufserdem Dialkaliphosphat entstanden ist. Wird das Calcium zuvor durch titrirte Oxalsäure abgeschieden, so ergiebt sich die rothe Farbe, wenn alles Phosphat in Dialkaliphosphat übergegangen ist. *Brt.*

John E. Stead. Mikrochemische Prüfung von Blei-Antimon-, Zinn-Antimon-, Zinn-Arsen-Legirungen etc.[4]. — Es wurden

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 15, 117—122. — [2] JB. f. 1890, S. 2557. — [3] Chem. Centr. 68, II, 382; Chem. Soc. Ind. J. 16, 506—509. — [4] Chem. Soc. Ind. J. 16, 200—208.

15 Mischungen von *Blei und Antimon* hergestellt, in denen der Gehalt schwankte zwischen 1 Proc. Antimon und 99 Proc. Blei und 95 Proc. Antimon und 5 Proc. Blei. Die abgewogenen Metallmengen wurden in einen Graphittiegel, der geschmolzenes Cyankalium enthielt, gebracht und zwar zunächst Blei und, sobald dieses flüssig und rothglühend war, das Antimon; dieses sank sofort unter die Oberfläche des geschmolzenen Cyankaliums, so dafs eine Verflüchtigung von Antimon ausgeschlossen ist. Der Tiegelinhalt würde kräftig geschüttelt und darauf an der Luft erkalten gelassen; das Cyanid wurde durch Auswaschen entfernt. Die erhaltene Probe Metall oder Legirung wurde in der Mitte vertical durchschnitten und ein Theil hiervon zur weiteren Untersuchung verwendet. Durch Abziehen auf einer Polirfeile wurde das Probestück auf einen Schleifstein gehalten, darauf mit Schmirgel und schliefslich mit einem Tuch, das etwas Diamantstaub enthielt, abgerieben. Nachdem die Probe in dieser Weise polirt war, wurde sie mit Wasser abgewaschen und noch feucht in die Aetzflüssigkeit gestellt, welche aus 99,5 ccm Wasser und 0,5 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,42 bestand. Nach einer Einwirkung von etwa einer Minute wurde die Probe erst mit Wasser, darauf mit Alkohol abgewaschen und getrocknet. Bei den Proben von 1 bis 13 Proc. Antimon erschien die Structur fast amorph und war es daher schwer, die Krystalle zu bestimmen; bei den Legirungen mit 15 und mehr Procent Antimon hatte sich eine weifse, härtere Schicht über eine dunklere Schicht gelagert und nahm dieselbe mit dem Antimongehalt zu. Bei 50 Proc. Antimon erschien die ganze Masse weifs. Diese weifse Masse zeigte sich bei der mikroskopischen Prüfung nicht als homogen, sondern als mehr oder weniger gut ausgebildete Krystalle, die in einer dunkleren Masse eingebettet waren. Die weitere Prüfung, ob die Bildung der beiden Schichten auf eine Trennung des geschmolzenen Metalls in zwei unmischbare Flüssigkeiten oder auf eine Ausscheidung von weifsen Krystallen, welche leichter als die Mutterlauge sind, zurückzuführen ist, spricht für die Ausscheidung leichterer Krystalle aus der Schmelze vor dem völligen Erstarren derselben. Behandelt man eine 30 Proc. Antimon enthaltende Legirung mit 10 Proc. Salpetersäure in der Kälte mehrere Tage, so kann man die weifsen Krystalle von der dunkler gefärbten Schicht vollständig trennen. Die mikroskopische Prüfung ergab mehr oder gut ausgebildete Krystalle in Würfelform; das specifische Gewicht betrug 6,5, näherte sich also demjenigen des Antimons (6,7). Die Untersuchung ergab 99,8 Proc. Antimon und 0,2 Proc. Blei,

sie bestanden also fast aus reinem Antimon. Bei mehr als 50 Proc. Antimon in der Legirung nahmen auch die Krystalle zu und bei 95 Proc. Antimon schien das ganze Gesichtsfeld unter dem Mikroskop aus Antimon zu bestehen; aber auch hier fanden sich noch kleinere Mengen der dunkleren Masse, die sich jedoch nicht von den Krystallen trennen und näher untersuchen liefs. Bei den Versuchen, die Zusammensetzung der eutektischen oder leichter schmelzbaren Verbindungen zu ermitteln, wurde festgestellt, dafs in einem Gemisch von 12,5 Proc. Antimon und 87,5 Proc. Blei sich keine Krystalle fanden, sondern erst bei Vorhandensein von 13 Proc. Antimon. Zwei Untersuchungen ergaben 12,8 und 12,7 Proc. Antimon und 87,2 Proc. Blei, welche Mengen ungefähr der Formel Pb_4Sb entsprechen. Die Trennung der Krystalle von der eutektischen Verbindung war bei Legirungen mit weniger als 50 Proc. Antimon leicht, dagegen bei mehr als 50 Proc. Antimon nicht möglich und deshalb für die Analyse nicht anwendbar zu der Feststellung, ob die Zusammensetzung der eutektischen Legirung in allen Gemischen dieselbe war. Aus der Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher in allen Fällen, einerlei ob 95 oder 13 Proc. Antimon zugegen waren, 247° betrug, geht hervor, dafs die Zusammensetzung der eutektischen Legirung stets dieselbe ist. Das specifische Gewicht dieser Legirung ist 10,48. Die Structur liefs sich durch die gewöhnliche Methode des Polirens und Aetzens nicht feststellen; nur bei ganz langsamer Abkühlung konnten Krystalle von hexagonaler Form deutlich nachgewiesen werden. Bei mehr als 87 Proc. Blei steigt der Schmelzpunkt mit steigendem Bleigehalt bis zum Schmelzpunkt des Bleies, 325°; bei 247° trat deutlich eine Verzögerung ein. Bei den Legirungen von *Antimon und Zinn* wurde in derselben Weise wie vorher verfahren. Bis zu 7,5 Proc. Antimon ergab sich keine Abscheidung von gut ausgebildeten Krystallen, jedoch lassen die Ausscheidungen an der Oberfläche beim Erstarren die Anfänge hiervon erkennen. Bei höherem Gehalt an Antimon treten bei langsamem Erkalten deutlich cubische Krystalle auf, und diese Bildung nimmt zu, bis das Gemisch 40 Proc. Antimon enthält. In der Legirung von 25 Proc. Antimon und 75 Proc. Zinn treten schöne vollkommene oder fast vollkommene Würfelkrystalle auf. Bei 45 Proc. Antimon und 55 Proc. Zinn verschwinden die cubischen Krystalle, und statt derselben zeigen sich krystallinische Platten, die das ganze Bild kreuz und quer durchschneiden; zwischen denselben erscheint die dunkle Grundmasse. Letztere verschwindet bei 55 Proc. Antimon, und nach Behandlung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42

erscheint die Fläche homogen; bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure treten aber zwei Bestandtheile hervor, von denen der eine von der Säure leichter angegriffen wird, als der andere; letzterer ist wahrscheinlich Antimon, denn dieser Bestandtheil nimmt mit der Zunahme des Antimons in der Legirung zu und umfaſst bei 90 Proc. Antimon und 10 Proc. Zinn fast das ganze mikroskopische Bild. Aus der Legirung von 25 Proc. Antimon und 75 Proc. Zinn lieſsen sich die Krystalle durch verdünnte Salpetersäure (1 Thl. Säure + 9 Thle. Wasser) herauslösen. Das specifische Gewicht derselben betrug 6,96; die chemische Untersuchung ergab 50,54 Proc. Antimon und 49,46 Proc. Zinn, welche Mengen der Formel $SnSb$ ungefähr entsprechen. Krystallographisch liegen Würfel mit Abstumpfung der Ecken durch Octaëder vor. Versuche, diese Krystalle durch Schmelzen der einzelnen Bestandtheile in obigem Verhältniſs zu erhalten, scheiterten und ist anzunehmen, daſs die Verbindung $SnSb$ nur bei einem groſsen Ueberschuſs von Zinn beständig ist. Der Schmelzpunkt der eutektischen Legirung von 7,5 bis 50 Proc. Antimon liegt bei 256°. *Phosphor-Zinn* findet bei der Herstellung von Phosphorbronzen Verwendung. Es wurden Legirungen mit 0,04 bis 5 Proc. Phosphor untersucht. Bei 0,04 Proc. erstarrt die Legirung homogen; bei einem höheren Gehalt scheiden sich dünne Tafeln aus, die durch verdünnte Salpetersäure aus der Grundmasse herausgelöst werden können. Diese Krystalle entsprechen der Formel Sn_3P_2. Auch durch Auflösen der Grundmasse in Quecksilber und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes kommt man zu dieser Formel. Beim langsamen Abkühlen der Phosphorzinnschmelze scheidet sich zuerst die Legirung aus und zwar beginnt bei verhältniſsmäſsig wenig Phosphor und langsamem Abkühlen die Krystallisation derselben an der Peripherie und rückt in gerader Linie gegen das Centrum vor. Bei 3 Proc. Phosphor und 97 Proc. Zinn hat die Legirung zwei Schmelzpunkte, nämlich 500° und 235°; bei dem ersteren beginnt die Krystallisation des Phosphorzinns, der letztere ist derjenige des Zinns. Die Legirung von *Zinn und Arsen* entspricht derjenigen von Zinn und Phosphor; der Unterschied zwischen beiden liegt darin, daſs die Tafeln des Zinnarsenids an den Seiten etwas rauher sind. Die Gewinnung ist dieselbe wie bei Phosphorzinn; die Zusammensetzung entspricht der Formel Sn_3As_2. Legirungen mit bis 43 Proc. Arsen schmelzen homogen. Legirungen von Zinn und Arsen mit 20 Proc. Arsen schmelzen bei 530 und 235°. Die Krystallform ist dieselbe wie bei Phosphorzinn. Bei Legirungen von *Wismuth und Tellur* bringt

ein Zusatz von 0,2 Proc. Tellur nur einen geringen Unterschied gegen reines Wismuth hervor, wenn die Schmelze langsam erkaltet, welcher darin besteht, dafs die Legirung harte, unregelmäfsig gebildete Krystalle enthält. Bei 3 Proc. Tellur scheiden sich in dem oberen Theile der Legirung Würfelkrystalle aus. Der *Cyantitanstickstoff im Spiegeleisen* ist leicht ohne Lösen an den cubischen Krystallen zu erkennen. Um zu bestimmen, welcher Theil der Legirung die Sprödigkeit derselben verursacht, legt man eine polirte Platte auf eine kleine V-artige Oeffnung in einem Stahlblatt, legt eine Stahlstange darüber und übt darauf einen Schlag oder einen starken Druck aus; dabei treten dann Risse auf, welche vermittelst des Mikroskops leicht zu erkennen sind. *Hf.*

Vorlesungsversuche.

Von F. Harbordt[1]) ist *der Experimentirtisch* nach Weinhold dadurch verändert worden, dafs das mittlere Drittel des Tisches nach vorn und hinten auf Schienen verschiebbar ist. Als Stellbrett für Präcisionsapparate wird eine matte Glasplatte mit Stellschrauben benutzt. *Ps.*

H. Hammerl. Apparat zur Demonstration der Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck[2]). — Ein Glaskolben mit eingeschliffenem Thermometer ist durch ein kurzes Ansatzrohr mit dem inneren Rohre eines Liebig'schen Kühlers, und dieses durch ein T-Rohr einerseits mit einem Manometer mit Scala, andererseits mit einer Flasche verbunden. Diese communicirt mit der Luftpumpe und dient als Reservoir, um theils eine langsame Aenderung des Druckes zu erzielen, theils den Einflufs etwas undichter Stellen zu vermindern. Bei richtiger Kühlung fliefst das condensirte Wasser wieder in den Kolben zurück, so dafs während des Siedens keine weitere Druckänderung hervorgerufen wird. Alle Verbindungsstellen sind durch umgewickeltes und festgebundenes Kautschukband noch besonders gedichtet. *Ps.*

H. Hammerl. Apparat zur Demonstration der Spannkraft der Dämpfe in ungleich erwärmten communicirenden Gefäfsen[3]). — An das eine Ende eines T-Rohres wird durch einen Kautschukschlauch ein in Quecksilber tauchendes Manometerrohr angesetzt, während an die beiden anderen Enden cylindrische Gefäfse an-

[1]) Zeitschr. phys. u. chem. Unterr. 8, 368; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 20, 490. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 9, 137; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 201. — [3]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 9, 183; Ref.: Chemikerzeitung, Rep. 20, 297.

geblasen sind. Diese werden mit Aether gefüllt und in Bechergläser mit heifsem Wasser getaucht. Ist durch die Aetherdämpfe alle Luft aus den Gefäfsen vertrieben, so taucht man das eine in kaltes Wasser. Das Quecksilber steigt dann in der Manometerröhre und zeigt, wenn der Aether in dem heifsen Gefäfse vollständig verdampft ist, einen Druck an, der unter Berücksichtigung des Barometerstandes dem Drucke des Aetherdampfes bei 0° entspricht. *Ps.*

Friedrich Brandstätter. Chemische und physikalische Schulversuche [1]). — Verfasser beschreibt eine Reihe von Versuchen, die in sehr instructiver Weise chemische und physikalische Processe veranschaulichen. Mittelst einer Saugeinrichtung wird dem dunkeln Theil der Kerzenflamme das Gas entzogen und in einem Brenner leuchtend verbrannt: Vorhandensein von brennbaren Gasen im dunkeln Theil der Kerze. — Die Bildung von Salmiak wird demonstrirt, indem man mit HCl und NH_3 gesättigte Luftströme zusammentreffen läfst. — In einer Messingschale wird Schwefelkohlenstoff entzündet und von unten her Sauerstoff eingeblasen, es entsteht eine intensiv violette, stark chemisch active Flamme. — Eine Ammoniakflamme wird erzeugt, indem man Aluminiumschnitzel mit Kalilauge übergiefst, es entwickelt sich Wasserstoff, der entzündet wird; dann läfst man vorsichtig durch einen Trichter concentrirtes Ammoniakwasser zufliefsen, die gemischten Gase verbrennen mit grofser, charakteristisch gelber Flamme. — Die Condensationswärme und Verdunstungskälte werden veranschaulicht, indem Verfasser durch ein mit concentrirtem Ammonwasser gefülltes Probirrohr einen Luftstrom leitet, der das gasförmige Ammoniak wieder an reines Wasser in einem zweiten Probirrohr abgiebt. Eingesetzte Thermometer ergeben die Temperaturdifferenzen. — Beschreibung von Acetylen- und Knallgasentwickler. *Mr.*

Friedrich Brandstätter. Chemische Schulversuche [2]). — I. Versuche mit Aether. Zur Demonstration der Brennbarkeit des Aethers bedient sich Verfasser eines vertical stehenden Trichters, an dessen Rohr eine unten in die Höhe gebogene Glasröhre hängt. Nach Einbringen eines mit Aether vollgesaugten Schwämmchens in den Trichter können die durch die Röhre fallenden Dämpfe beim Austritt entzündet werden. Zur möglichst

---

[1]) Chem. Centr. **67**, II, 410—413; Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. **9**, 171—175. — [2]) Chem. Centr. **68**, II, 91; Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. **10**, 140—142.

gefahrlosen Demonstration der Explosionsfähigkeit eines Gemisches von Aetherdampf und Sauerstoff leitet Verfasser aus einem Gasometer Sauerstoff durch ein nach Art einer Waschflasche gebautes, mit Aether halb gefülltes Gefäſs und fängt das abgeführte Gasgemisch durch eine Seifenlösung in Seifenblasen auf. Nach Entfernung des Zuführungsrohres kann ohne Gefahr das in den Seifenblasen enthaltene Gasgemisch zur Explosion gebracht werden. 2. Versuche mit Acetylen. Zur Darstellung von Acetylen bedient sich Verfasser einer einfachen Gasentwickelungsflasche, in welcher er zunächst das Calciumcarbid mit 96 Proc. Alkohol überschichtet. Bei allmählichem Zusatz von Wasser kann die Geschwindigkeit der Gasentwickelung sehr gut regulirt werden. Zur Demonstration des groſsen Kohlenstoffgehaltes des Acetylens läſst Verfasser durch ein Gabelrohr einerseits Leuchtgas, andererseits aus einem Gasometer Acetylen in einen gewöhnlichen Bunsenbrenner treten. Bei geschlossenen Luftlöchern des Brenners brennt das Leuchtgas mit nur leuchtender, nicht ruſsender Flamme, während unter denselben Bedingungen die Acetylenflamme stark ruſst. Bei geöffneten Luftlöchern leuchtet die Leuchtgasflamme nicht, wohl aber die Acetylenflamme. Der qualitative Unterschied des Kohlenstoffgehaltes der beiden Gase kann dadurch anschaulich demonstrirt werden. Am Schluſs giebt Verfasser noch die Darstellung des explosiven Acetylensilbers an. Durch Eintragen von Calciumcarbid in eine mäſsig concentrirte Silbernitratlösung erhält man braune Flocken von Acetylensilber, das filtrirt und getrocknet durch Hammerschlag, oft sogar durch bloſses Berühren zur Explosion gebracht werden kann. *Fg.*

August Harpf [1]) beschreibt zwei Vorlesungsapparate. Der eine dient zur Darstellung von Acetylen aus Calciumcarbid. Er bietet nichts Besonderes. Das in concentrirter Kochsalzlösung gewaschene Acetylen wird unter einer Glasglocke aufgefangen, durch Herabdrücken dieser in die aus concentrirter Kochsalzlösung bestehende Sperrflüssigkeit in einen Schnittbrenner gedrückt und dort, am besten unter Zumischung von etwas Kohlensäure, verbrannt. Der zweite Apparat gestattet, Sauerstoff in Ammoniak zu verbrennen, ohne daſs Abzugscanäle im Vorlesungstisch nöthig sind. In einen sehr weithalsigen Liter-Kolben ist durch ein Stückchen Gummischlauch ein ⊢-Rohr eingesetzt, durch dessen seitlichen Ansatz die Ammoniakdämpfe und Verbrennungsproducte

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 283.

abgeleitet werden. Man schliefst zunächst das obere Ende des ⊢-Rohres durch einen undurchbohrten Stopfen, bringt in dem Kolben Ammoniak zum Sieden, entfernt, wenn dessen Dämpfe das Gefäfs ganz erfüllen, den Stopfen und nähert der Kolbenöffnung eine unten etwas umgebogene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, durch die Sauerstoff strömt. Nachdem dieser im Ammoniak entzündet ist, taucht man die Röhre tiefer in den Kolben und hält sie durch einen Stopfen fest. Der Sauerstoff brennt dann im Ammoniak weiter. *Ps.*

B. Schwalbe[1]) giebt *Beiträge zur Methodik des Experiments* und handelt 1. Ueber die *Verwendung der flüssigen Kohlensäure.* Zunächst werden Vorversuche besprochen, um die Identität der festen Kohlensäure, die aus der flüssigen auf bekannte Weise hergestellt ist, mit der gasförmigen und die Eigenschaften der festen Kohlensäure nachzuweisen (Auslöschen brennenden Petroleums, Schwimmen auf Wasser, Nebelbildung an der Luft und Ansetzen von Schnee). — 2. Dann wird auf Experimente zur Demonstration der Spannungsverhältnisse bei der comprimirten Kohlensäure eingegangen. Der Druck des sich aus fester Kohlensäure entwickelnden Gases treibt Quecksilber in einem Rohre in die Höhe, Wasser wird nach dem Hineinwerfen eines Stückchens Kohlensäure springbrunnenartig in die Höhe geschleudert. Durch ein Gemisch von flüssiger Kohlensäure und Luft können Dampfmaschinenmodelle getrieben werden. Durch Erwärmen von fester Kohlensäure in einem Reagensglase tritt Explosion ein. Weitere Versuche sind u. A.: Die Verflüssigung fester Kohlensäure, Ausdehnungserscheinungen in zugeschmolzenen Röhren, Herstellung künstlicher Mineralwässer in einer Flasche mit Patentverschlufs. — 3. Zu elektrischen Versuchen läfst man flüssige Kohlensäure in einen Beutel ausströmen, um den der Ring eines Conductors geht; dieser wird stark negativ geladen. Die feste Kohlensäure ist sehr stark negativ elektrisch. Das Tuch des Beutels ist nach den Versuchen positiv geladen. — 4. Von calorischen Versuchen werden ausgeführt die Bildung von Eis, Schnee und Rauhreif, das Gefrieren von Quecksilber (auch über einer Flamme) und von Salzlösungen, das Leidenfrost'sche Phänomen. Ein Becherglas, dessen Boden innen mit Kohlensäureschnee bedeckt ist, friert auf einer mit Wasser begossenen Holzplatte an, auf einer Kupferplatte nicht (Wärmeleitung). Die Destillation von Aether wird bei niederen

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 9, 1—20; Chem. Centr. 67, I, 355—359.

Temperaturen ausgeführt. Man zeigt, dafs Metalle, mit stark comprimirter Kohlensäure zusammengebracht, laute Töne geben. — 5. Um das Verhalten der Körper in niederen Temperaturen zu zeigen, gebraucht man einen dicklichen Brei von fester Kohlensäure und Aether (— 86°). Quecksilber erstarrt beim Eingiefsen in die Kältemischung unter lebhaftem Zischen zu baumartigen Gebilden. Zinnober, Mennige, Quecksilberoxyd und Kupferjodürquecksilberjodid verblassen. Ziemlich concentrirte Salzsäure und Marmor, sowie Natrium und Alkohol wirken bei der niedrigen Temperatur nicht auf einander ein. Alkohol und fein vertheilter Phosphor lassen sich nicht entzünden. Blauer Jodstärkekleister spaltet sich in Jod und Stärkekleister. — 6. Die thermische Verwerthung der comprimirten Kohlensäure zum Bierausschank wird an einem Versuche gezeigt; andere Verwendungsarten werden angeführt. *Ps.*

In einem zweiten Artikel [1]) werden *Versuche mit comprimirtem Sauerstoff und comprimirter Luft* beschrieben. Nach einer Uebersicht über die Darstellungsmethoden und die Verwendung des Sauerstoffs werden besprochen: 1. Verbrennungs- und Schmelzversuche, und zwar: Verbrennung glühender Holzkohle; kreisförmige Durchlöcherung eines Brettes durch Stichflamme; Verbrennen von Stanniol, Eisen- und Zinkdraht, von Körpern unter Wasser, von Sauerstoff in Leuchtgas; zur Erläuterung von Explosionen in Mühlen etc., Entzündung zerstäubter Körper; Schmelzen von Messing- und Kupferdraht, eines Markstückes, von Platin, Bimsstein, Granitkanten; Zusammenschweifsen von Glas und Herstellung von Glasthränen. — 2. Versuche zur Erzeugung intensiven Lichtes. — 3. Ansaugephänomene: Mit comprimirter Luft läfst sich an verschiedenen Stellen des conischen, unsichtbaren Strahls zeigen: das Einziehen der Flamme, Hineinreifsen von leichten Körpern, Pendeln etc., Zerstäubung von Flüssigkeiten und fein vertheilten festen Körpern; Anzünden des Tropfenconus, der mit einem in wenig Terpentinöl tauchenden Ansaugeröhrchen erhalten ist. — 4. Mechanische Wirkungen eines ausströmenden Gases unter hohem Drucke werden gezeigt an der Einrichtung eines Springbrunnens und einer Spritze, an dem Aufblähen und Zersprengen eines Kautschukschlauches oder einer Blase, an dem Fortschleudern eines Glasstabes, dem Rohrpostmodell, dem Treiben von Motoren und Mühlen. — 5. Sonstige physikalische Versuche sind:

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 9, 57—62; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 789—791.

Die Demonstration der Abkühlung des Gasstromes durch zwei in verschiedener Entfernung angebrachte Thermometer; die Wirkung eines mit Flüssigkeitströpfchen erfüllten Gasstromes auf das Elektroskop (ein reiner Strom giebt keinen Ausschlag); die Verwendung von Kerzenflammen und Papierstreifen, um die Gestalt des Gasstromes und seine Geschwindigkeitsabnahme mit Vergröfserung des Querschnittes zu zeigen. *Ps.*

Johann Fiumi. Apparat zur Demonstration der Absorption des Ammoniakgases durch Wasser[1]. — Verfasser benutzt zu dem bekannten Vorlesungsversuch eine besonders von Greiner und Friedrichs in Stützerbach angefertigte Flasche, bei der es vermieden wird, dafs die im Innern des Gefäfses befindliche Glasröhre sich zu bald mit Wasser bedeckt und der Wasserstrahl aufhört. Die Flasche besteht aus einem cylindrischen Gefäfs, das unten in eine weitbauchige Flasche von 15 cm Durchmesser ausläuft. *Tr.*

C. Barus. The lecture experiments with liquid carbondioxyd[2]. — Verfasser giebt eine Methode an, um bei den bekannten Röhren mit flüssiger Kohlensäure die Erscheinungen des kritischen Punktes deutlich und bequem zu demonstriren. Zunächst empfiehlt es sich, das Experiment im Sonnenlicht zu machen, ferner darf die Röhre selber bei der kritischen Temperatur nicht ganz mit der Flüssigkeit gefüllt sein, damit der Meniscus scharf hervortreten kann. Nun benutzt Verfasser die cylindrische Röhre als Linse und zeigt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Focallinien, je nachdem sie durch den mit Flüssigkeit oder den mit Gas erfüllten Raum gehen, nicht gleich sind. Die Röhre wird in einen Holztrog gebracht, der an zwei gegenüberliegenden Seiten durch Glasplatten verschlossen ist. Durch eine dieser Platten tritt dann das Licht ein, dieses wird nun von der Röhre in dem Zustande entsprechender Weise geändert, tritt nun durch den schmalen Spalt eines Schirmes aus und wird auf einer Projectionslinse gesammelt. Die Projectionslinse wirft dann die Bilder der Brennpunkte von CO_2 Flüss. und CO_2 Gas auf den Schirm. Eine relative Beziehung ergiebt sich aus der Verschiebung der Projectionslinse, die nöthig ist, um scharfe Bilder zu erhalten. Sie betrug in den Versuchen des Verfassers ungefähr 5 cm. Dieser Unterschied ergab sich bemerkenswerther Weise auch noch für die Temperaturen, die dem kritischen Punkte nahe lagen. Dies spricht nicht für den continuirlichen Uebergang der

[1]) Chemikerzeit. 21, 520. — [2]) Amer. J. of Science [4] 2, 1—4.

Flüssigkeit in ein Gas der Molekulargröfse CO_2. Es ist daher wahrscheinlich, wie auch aus der Bestimmung des kritischen Volumens der Kohlensäure hervorgeht, dafs beim kritischen Punkte Flüssigkeit und Gas der Molekulargröfse C_3O_6 entsprechen. *Mr.*

G. S. Newth. An apparatus for showing experiments with ozone[1]). — Damit die Einbringung von Reagentien in eine mit Ozon gefüllte Röhre das Ozonvolumen nicht ändert, hat der Verfasser einen Apparat construirt, welcher gestattet, das Röhrchen, welches mit dem Reagens gefüllt vor der Einfüllung des Ozons in die Röhre gebracht worden ist, zu zertrümmern. *v. Lb.*

D. Carnegie und H. Wates[2]) zeigen *die volumetrische Zusammensetzung des Ammoniumchlorids* durch folgenden Schul- und Vorlesungsversuch. Eine 2 cm weite und 55 cm lange Röhre ist unten etwas zusammengezogen und dort mit einer Marke versehen, oben durch einen Glasstopfen geschlossen und in genau ein Drittel der Höhe von oben mit einem weit gebohrten Hahn ausgerüstet. Der obere Theil wird mit Chlorwasserstoff gefüllt. In den unteren und in die Wanne, in der die Röhre steht, bringt man raffinirtes Petroleum (Kerosen), das mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, und leitet dann trockenes Ammoniak bis zur unteren Marke in die Röhre. Nach Oeffnung des Hahnes und nach Ausgleich der Reactionstemperatur steigt das Petroleum bis zum Hahn und der obere Theil der Röhre bedeckt sich mit Ammoniumchlorid und ist erfüllt von Ammoniak: 2 Vol. NH_3 + 1 Vol. $HCl = NH_4Cl$ + 1 Vol. NH_3 oder 1 Vol. NH_3 + 1 Vol. $HCl = NH_4Cl$. Gleiche Volumen Chlorwasserstoff und Ammoniak kann man nicht nehmen, da in dem entstehenden Vacuum Ammoniak aus seiner Lösung in Petroleum frei wird. Diese Methode hat den Vorzug, dafs man ohne Quecksilber arbeiten kann, und man genauere Resultate als durch Explosion der elektrolytischen Gase im Eudiometer erhält. Auch E. W. Morley hat darauf aufmerksam gemacht, dafs man das elektrolytische Knallgas nicht immer als $2H_2 + O_2$ erhält. *Ps.*

W. Ackroyd. A rapid determination of the equivalent of sulphuric acid and its place in the teaching of chemistry[3]). — Die Abhandlung enthält nur pädagogische Winke für einen sehr elementaren chemischen Unterricht. *v. Lb.*

Delia Stickney[4]) zeigt, dafs *die Reduction des Kupfersulfids zu Metall* bequem durch Erhitzen in der Bunsenflamme gelingt und empfiehlt den Versuch für Vorlesungen. *Ps.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1298—1299; Chem. News 74, 95. — [2]) Chem. News 73, 206. — [3]) Daselbst 75, 25. — [4]) Amer. Chem. J. 18, 502—504.

C. Häufsermann[1]) beschreibt einen *Vorlesungsversuch zur technischen Elektrolyse.* Eine Wanne aus Glas und drei aus Nickel- oder Schwarzblech sind mit concentrirter Natriumchloridlösung gefüllt. Glaswanne und Metallwanne I enthalten eine poröse Thonzelle, die als Anodenraum dient, die Glaswanne aufserdem ein beiderseitig offenes Glasrohr, durch das ein Eisendraht in eine Quecksilberschicht von 1 bis 2 cm am Boden taucht. Die Anoden bestehen aus Platin oder Kohle. Die Zellen werden hinter einander geschaltet, und III durchkühlt, IV, nachdem es stark alkalisch gemacht ist, erwärmt. Es empfiehlt sich, die Bäder mit gelochten Glasplatten abzudecken oder abzudichten, damit die Gase aufgefangen werden können. *Ps.*

Milo S. Walker. The practical use in the chemical laboratory of the electrical arc obtained from the low potential alternating current[2]). — Verfasser zeigt, wie man den für Glühlicht angewandten Wechselstrom (von 50 Volt und 1 bis 5 Amp.) mit sehr einfachen Hülfsmitteln zur Ausführung von Laboratoriumsversuchen verwenden kann. Mit Hülfe von Kohlenelektroden, wie sie z. B. für Bogenlicht verwendet werden, die man mit der Lichtleitung verbindet, kann man schwer schmelzbare Stoffe, wie Quarz, schmelzen, Oxyde reduciren, Carbide und Acetylen darstellen. Zur Darstellung des letzteren benutzt der Verfasser einen Lampencylinder, der an seinen Enden durch zwei durchbohrte Korke verschlossen ist; durch die Durchbohrungen werden Messingröhren geführt, die an ihren Enden durchbohrte Stäbe aus Retortenkohle tragen; leitet man, wenn der Lichtbogen die höchste Temperatur hat, durch die Röhren Wasserstoff, so wird neben etwas Cyanwasserstoff Acetylen gebildet. *Br.*

Richard Sellentin[3]) benutzt, um die *Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure aus atmosphärischer Luft durch die Wirkung elektrischer Funken* in etwa zwei Minuten zu zeigen, ein U-Rohr von 2 mm lichtem Durchmesser mit einer offenen und einer geschlossenen, je 5 cm weiten Kugel an den Enden. In die geschlossene Kugel sind zwei starke, vergoldete Kupferdrähte eingeführt. Um die Abnahme des Luftvolumens nach dem Ueberspringen des Funkens zu zeigen, wird der Apparat vor dem Versuch mit Wasser bis zu bestimmter Höhe gefüllt. Zum Nachweise der Säuren wird das Wasser entweder mit neutraler Lackmus-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 517—518. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 323—326. — [3]) Zeitschr. phys. u. chem. Unterr. 9, 136—137; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 146.

tinctur oder mit Dimethylorange versetzt. Salpetersäure kann dann im zweiten Falle durch Indigo oder besser Diphenylamin erkannt werden. *Ps.*

W. Nernst. Zwei einfache elektromotorische Vorlesungsversuche[1]). — Der erste Versuch betrifft eine Anordnung zur directen Bestimmung einer Ionenwanderungsgeschwindigkeit in Anlehnung an eine Idee von O. Lodge. Ein weites U-Rohr hat unten einen Capillarrohransatz mit Hahn, der zu einem Trichter führt. In das U-Rohr wird ca. 0,003 normale Kaliumnitratlösung bis etwa zu halber Höhe eingeführt und dann aus dem Hahnentrichter eine der Salpeterlösung genau äquivalente Permanganatlösung, die zur Erhöhung des specifischen Gewichts einen geringen Harnstoffzusatz erhalten hat, darunter geschichtet. Die erhaltenen Flüssigkeitsgrenzen werden sehr scharf und stehen an beiden Schenkeln gleich hoch; elektrolysirt man nun mit 70 Volt, so verschieben sich die Grenzen an einem Schenkel aufwärts, am anderen abwärts mit ziemlicher Geschwindigkeit, so dafs während der Vorlesung im Anschlufs an die Ableitung der Kohlrausch-schen Gleichung eine Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Permanganations ausgeführt werden kann, die z. B. bei 20° 0,000060 statt 0,000055 ergab. Auch zur Entscheidung, ob ein gefärbtes Ion Anion oder Kation ist, kann der Apparat sehr gut dienen und dürfte sich wohl auch zu genaueren Messungen eignen. Der zweite Versuch zeigt die elektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle als Amalgam. Als Kathode dient ein aus einem Trichter ausströmender feiner, aber zusammenhängender Quecksilberstrahl, als Anode eine Platindrahtspirale, die der Strahl durchfliefst, als Elektrolyt die Lösung eines Alkalisalzes oder Hydroxyds. Um das Amalgam vor dem Angriff des Wassers zu schützen, dient eine Schicht indifferenter Flüssigkeit, die specifisch schwerer als der Elektrolyt ist (Chloroform oder Schwefelkohlenstoff etc.). Der zusammenhängende Quecksilberstrahl mufs bis zur Oberfläche dieser Schicht reichen, damit das Amalgam erst dann aufhört, Kathode zu sein. Das unten wieder auftretende Quecksilber giebt bei 4 bis 8 Volt Spannung schon nach einmaligem Durchlaufen des Apparates stürmische Wasserstoffentwickelung. ***Bs.***

F. W. Küster u. F. Dolezaleck. Ueber eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens[2]). — Aus einem gröfseren sprungfreien Block gebrannten

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 308—309. — [2]) Daselbst, S. 329—331.

Kalks werden zwei achteckige Blöcke geschnitten mit quadratischer Grundfläche von 15 bis 20 cm Seitenlinie. Die Höhe des unteren Blockes beträgt 12 cm, er ist in der Mitte durchbohrt und in das 4 cm weite Loch wird die Rundkohle eingeführt. Als Träger des Ofens wird der des Borchers'schen Aluminiumofens genommen. Die Kohle wird zur Hälfte eingedreht, der freibleibende, etwa 75 ccm fassende Raum dient als Reactionsraum. Der obere Block von 14 cm Höhe hat den Zutritt der atmosphärischen Luft möglichst abzuhalten und gestattet die Einführung der zweiten Kohle von 1,5 cm Dicke. Die Zuleitungskohle tritt auch hier durch eine centrale Bohrung ein, die unten sich erweitert und so eine Fortsetzung des Reactionsraumes darstellt. Schräg dazu laufen dann das $2^1/_2$ bis 3 cm breite Nachfüllloch und das 1 cm breite Gasableitungsrohr. Die Kalkstücke werden auf einander abgeschliffen und schliefsen so gasdicht. Der ganze Apparat ist mit einem Schwarzblechmantel versehen, der durch Drähte angeprefst wird. Wird die Vorrichtung nicht gebraucht, so ist der Apparat vor Feuchtigkeit und Luftkohlensäure zu schützen. In dem Apparat lassen sich in einer halben bis einer Stunde bis 500 g der Reactionsmischung verarbeiten. Für die Vorlesung lassen sich am besten die Darstellung von Calciumcarbid und Carborundum zeigen. *Mr.*

C. Häufsermann. Ein Vorlesungsversuch zur technischen Elektrolyse [1]). — Der Verfasser versucht zu zeigen, wie durch kleine Aenderungen der Versuchsbedingungen die Endproducte des elektrolytischen Processes modificirt werden. Er schaltet in einen Stromkreis eine gläserne Wanne und drei aus Nickel- oder Schwarzblech gefertigte ein und beschickt sie mit einer concentrirten Chlornatriumlösung. Die gläserne und eine der drei anderen sind mit porösen Thoncylindern versehen, in denen sich die Anode (Platindraht) und ein Ableitungsrohr für das bei der Elektrolyse gebildete Chlor befinden. Von den zwei übrigen Wannen wird eine durch Eis gekühlt, die andere (deren Inhalt mit Natronlauge stark alkalisch gemacht worden ist) mit Wasserdampf erwärmt. In der Glaswanne dient als Kathode eine auf dem Boden befindliche Quecksilberschicht. Im Stromkreise ist ein Ampèremeter eingeschaltet, die Spannung an den einzelnen Bädern kann durch ein Voltmeter bestimmt werden. Die Platinelektroden können auch durch solche aus Kohle ersetzt werden, wobei besonders die „elektrographitische Kohle" von Mais Lacombe et Co., Le-

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 2, 517—518.

vallois-Perret bei Paris, als besonders widerstandsfähig empfohlen wird. *Br.*

Von J. M. Pickel[1]) wird *ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch* angegeben. Das Chlor kommt bei ihm nur mit dem Elektrolyten (20 bis 50 ccm, die sich jedenfalls auf 10 bis 5 ccm vermindern lassen) in Berührung, da es nicht selbst, sondern die verdrängte Luft gemessen wird. Wegen der geringen Flüssigkeitsmenge und des constanten Druckes, unter dem die Elektrolyse ausgeführt wird, werden Verluste an Chlor vermieden. Im Mittel von 36 Versuchen wurden auf 100 ccm Chlor 99,9 ccm Wasserstoff gefunden. Der Elektrolyt wird in einem 1,8 cm weiten U-Rohre mit 18 cm langen Schenkeln, das aber zweckmäfsig noch viel kleiner genommen wird, zersetzt. Die Gase werden erst in die Luft geleitet. Ist ihre Entwickelung an beiden Kohlenelektroden gleich stark geworden, so läfst man sie in 1,0 bis 1,2 cm weite und etwa 2 m lange, zickzackförmig gewundene Rohre strömen, nachdem vorher durch das für das Chlor bestimmte Rohr, wenn es zum ersten Male gebraucht wird, einige Minuten Chlor geleitet und es, bei jedem Versuche, durch Durchsaugen trockener Luft von Chlor befreit und getrocknet worden ist. Die verdrängte Luft gelangt durch zwei kleinere, an die grofsen angeschmolzene Rohre in zwei 50 ccm-Büretten, die ebenso wie ein mit beiden communicirendes Rohr mit Wasser gefüllt sind. Der Austritt des letzteren wird so regulirt, dafs sein Niveau in dem Rohre immer 5 bis 10 mm höher als in den Büretten bleibt. Der erste Versuch fällt häufig unbefriedigend aus. Als Elektrolyte werden benutzt Mischungen von 1 Vol. Wasser und 1 Vol. Salzsäure vom spec. Gew. 1,195 oder 1 Vol. gesättigter wässeriger Natriumchloridlösung und 1 Vol. Salzsäure oder 1 Vol. gesättigter wässeriger Natriumchloridlösung und $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure. Zuweilen wurde der untere Theil des U-Rohres noch mit Kochsalzkrystallen gefüllt. Alles verwendete Kochsalz wurde in wässeriger Lösung mit Chlor gesättigt und nach dem Abdampfen krystallisirt. *Ps.*

Geo. O. Higley u. B. J. Howard. Elektrolyse der Salzsäure[2]). — Es wird ein Demonstrationsapparat beschrieben, der die Bildung gleicher Moleküle H_2 und Cl_2 bei der Elektrolyse zeigt. Die Elektrolyse wird in kleinen Elektrodenräumen vorgenommen, so dafs die Gase nur kurze Zeit mit der elektrolysirten

[1]) Ber. 29, 1942—1945. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 464; Amer. Chem. J. 18, 584—585.

Flüssigkeit in Berührung bleiben. Durch ein tiefgestelltes Niveaugefäfs wird das unter vermindertem Druck stehende Gas in Mefsröhren gesogen. In den Elektrodenräumen befindet sich eine mit Chlornatrium und Chlor gesättigte Lösung von 1 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. Wasser. Die Mefsröhren sind mit Chlorwasser gefüllt. *Mr.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Edward W. Morley. Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnifs ihrer Atomgewichte. I. Theil. Ueber die Dichte von Sauerstoff [1]). — Der Verfasser hat die Dichte des Sauerstoffs nach drei Methoden beobachtet. Bei der ersten wurde der Ballon, in dem das Gas gewogen wurde, gar nicht berührt und es wurden folgende Punkte beachtet: 1. die Ausdehnung des Glases, 2. die Fehler der beiden Quecksilberthermometer, 3. ihre Abweichung vom Wasserstoffluftthermometer, 4. die Differenz der Ausdehnungscoëfficienten von Wasserstoff und Sauerstoff, 5. die Erhebung des Niveaus des Manometers über dem Mittelpunkte des Gefäfses bei der Füllung, 6. Correctur der Manometerscala, 7. die Schwerkraft im Laboratorium. Dabei wurde Druck und Temperatur am Thermometer und Manometer abgelesen. Bei der zweiten Reihe wurde Druck und Temperatur dem eines Normalvolumens Wasserstoff gleich gemacht und mit dem Differentialmanometer bestimmt, so dafs natürlich 1. bis 3. der im vorigen angeführten Punkte wegfallen. In der dritten Reihe wurde bei 0° operirt und nur Punkt 6. und 8. berücksichtigt. Durch Wägung des Ballons in Luft und in Wasser wurde das äufsere, durch Wägen mit Wasser gefüllt in Wasser das innere Volumen ermittelt. Die zahlreichen Feinheiten in der eingehend beschriebenen Versuchsanordnung lassen sich nicht mittheilen, da sie ohne die zahlreichen sie erläuternden Zeichnungen unverständlich sein würden. Um die Fehler in der Capacitätsbestimmung zu eliminiren, wurden acht Ballons von 9 bis 22 Liter Inhalt benutzt. Der Fehler, der durch Compression des Ballons durch den Luftdruck beim Evacuiren herbeigeführt wird, wurde zu $^1/_{6000}$ bis $^1/_{2700}$ ermittelt. Die Evacuirung wurde durch eine Töpler'sche Luft-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 69.

pumpe bewirkt und ihr Grad durch ein Mac Leod'sches Manometer gemessen. Die Resultate von acht Versuchen der ersten Reihe sind 1,42838 bis 1,42907, im Mittel 1,42879 ± 0,00034 g bei 0° und 760 mm Druck. Bei der zweiten Methode wurde 1,42887 ± 0,00048 g gefunden und bei der dritten 1,42917 ± 0,00048. In Folge seiner Betrachtung über die möglichen Fehler der Methoden nimmt der Verfasser als Mittel 1,42900 ± 0,00034 an. *v. Lb.*

Edward W. Morley. Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnifs ihrer Atomgewichte. II. Theil. Ueber die Dichte von Wasserstoff [1]). — Zwei Versuchsreihen wurden folgendermafsen ausgeführt: Der Wasserstoff wurde elektrolytisch gewonnen, durch Palladium absorbirt und durch Erhitzen des Palladiums wieder ausgetrieben. Er wurde gewogen in Glasballons, wie seiner Zeit der Sauerstoff, welche 8 bis 20 Liter fafsten. Die beiden Reihen entsprechen den Reihen 1. und 3. der Sauerstoffmessung. Drei weitere Versuchsreihen wurden so angestellt, dafs der Wasserstoff gewogen wurde, während er von Palladium absorbirt war, das Volumen aber in einem Glasballon bei gemessener Temperatur und Druckhöhe bestimmt wurde. Die Resultate sind:

I. 0,089938 g, III. 0,089986 ± 0,0000049 g,
II. 0,089970 g, IV. 0,089880 ± 0,0000088 g,
V. 0,089866 ± 0,0000034 g. *v. Lb.*

Edward W. Morley. Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnifs ihrer Atomgewichte. III. Ueber die volumetrische Zusammensetzung des Wassers [2]). — Scott und Leduc fanden das Volumenverhältnifs von Wasserstoff und Sauerstoff im Knallgas gröfser als 1 : 2. Der Verfasser bestimmt es, indem er Knallgas elektrolytisch aus einem mit Natronlauge beschickten, gewogenen Apparat entwickelt, so dafs das Gewicht des entwickelten Gases aus dem Gewichtsverlust des Apparates ermittelt werden konnte. Dann wurde die Dichte des Gases wie bei den früheren Arbeiten bestimmt und zu 0,535510 + 0,000010 gefunden. Das so entwickelte Knallgas enthält aber stets überschüssigen Wasserstoff, welcher durch Explosion ermittelt und in Rechnung gezogen wurde. So wurde das Verhältnifs von 2,00269 erhalten.

IV. Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff. — Gewogene Mengen Sauerstoff und Wasserstoff

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 242—271. — [2]) Daselbst, S. 417—455.

— letzterer als Palladiumwasserstoff gewogen — wurden entzündet. Bei jedem Versuch entstanden etwa 30 g Wasser. Zwölf Versuche ergaben das Gewichtsverhältnifs 15,8792, aus den Volumenverhältnissen folgt der Werth 15,868. Daraus wird 15,879, als Atomgewicht des Sauerstoffs auf Wasserstoff = 1 bezogen, abgeleitet. *v. Lb.*

Lord Rayleigh. Ueber die Beeinflussung der Zähigkeit von Wasserstoff durch Feuchtigkeit [1]). — Um die Angabe von Crookes, wonach die Zähigkeit von Wasserstoff in Luft bei Gegenwart von geringen Spuren Feuchtigkeit von 0,4439 auf 0,508 steigt, zu prüfen, stellte Verfasser Versuche darüber nach der Schwingungsmethode an. Ein mit Feuchtigkeit beladener Wasserstoff gab nur eine um 10 Proc. höhere Zähigkeit als Wasserstoff, der durch P_2O_5 getrocknet war. Ebenso fielen die Zahlen aus, wenn an Stelle von P_2O_5 Aetznatron und Schwefel, letzterer zur Entfernung von Quecksilberdampf, trat. Im Verhältnifs zu Luft ist die Zähigkeit des Wasserstoffs gleich 0,536 aus den Versuchen des Verfassers. Ein Grund für die Differenzen mit Crookes kann nicht angegeben werden. *Mr.*

Pompeo Garuti [2]) leitet bei seinem Apparat zur Elektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff, die in getrennten Glocken aufgefangen werden, unter Flüssigkeitsdruck ab. Zu dem Zweck taucht in den Elektrolyten ein mit unten offenen Anoden- und Kathodenkammern versehener Bleikasten. Bei dem Apparat machen sich auch Undichtigkeiten durch Aufsteigen von Gasblasen schnell bemerkbar. *Ps.*

L. Anelli. Ueber die Absorption des Wasserstoffs durch Platin bei verschiedenen Temperaturen [3]). — Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, auf einen Glasstab gewickelt, wird in einer Röhre, welche durch Metallarmaturen verschlossen ist und durch Hähne mit einem Manometer und einer Luftpumpe in Verbindung steht, durch einen gemessenen Strom auf verschiedene Temperaturen erwärmt. Die Röhre wird mit Wasserstoff gefüllt und die Volumenabnahme wird aus der Druckabnahme berechnet. Die Versuchstemperaturen waren 21 bis 191°, die Temperaturen bei der Messung 15 bis 18°. Das Volumen des Platins betrug 0,499 ccm, das des absorbirten Wasserstoffs, auf 0° und 760 mm reducirt, 0,007806 — 0,248970 ccm und nahm mit der Temperatur zu. *v. Lb.*

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 62, 112—116. — [2]) D. R.-P. Nr. 83110 vom 26. Juli 1892; Auszug a. d. Patentschr. 17, 86. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 21, 190.

Dewar. The absorption of hydrogen by palladium at high temperatures and pressures [1]). — Wenn man die Temperatur 145° als Siedepunkt des Palladiumwasserstoffs ansieht, weil oberhalb dieser Temperatur Palladium bei Atmosphärendruck keinen Wasserstoff mehr absorbirt, so könnte man 366° als die kritische Temperatur des Palladiumwasserstoffs, durch Vergleich mit den entsprechenden Daten des Wasserstoffs gefunden, ansehen. Da aber ein Palladiumstab, in ein Stahlrohr eingeschlossen, bei 420° und 80 Atmosphären Druck 300 Vol. Wasserstoff und bei 500° und 120 Atmosphären Druck ebenfalls 300 Vol. absorbirt, wie die Druckmessung erkennen liefs, so ist diese Annahme hinfällig. Nach der Formel, von Gibbs berechnet, beträgt die Verbindungswärme des Palladiumwasserstoffs $4561 + 0{,}2378\,T$, steigt also mit der Temperatur, was mit diesen Versuchen nicht in Einklang steht. *v. Lb.*

R. Franchot. Nascirender Wasserstoff [2]). — Nach Thorpe reduciren gleiche Gewichte von Magnesium oder Zink Ferrisulfat in saurer Lösung und zwar viermal mehr im letzteren als im ersten Falle, obwohl sich weit weniger Zink als Magnesium pro Zeiteinheit dabei löst. Die auf Veranlassung von Professor Bancroft angestellte Untersuchung benutzte Faraday's Gesetz, um die Lösungsgeschwindigkeit (an der Anode) für Zink, Cadmium, Kupfer gleich zu machen. Da sich dabei die Reduction des Ferrisulfats (an der Anode) gröfser als die Reduction an der Kathode herausstellte und überhaupt durch genannte Metalle auch an möglichst neutral gemachtem Ferrisulfat sich zeigte, so wurde auf directe Reduction des letzteren durch die Metalle selbst geschlossen und auch hierbei vorherige Ausfällung von Eisen (bei Zink und Cadmium) als weniger wahrscheinlich erachtet. Andere, dafür sprechende Fälle werden citirt. — Die Ueberführung von Ferri- in Ferrosulfat in saurer Lösung, durch Zink z. B., erfolgt also theils durch das Metall, theils durch aus demselben entwickelten Wasserstoff. Vermehrung der Concentration des Sulfats, der Metalloberfläche, Verminderung der freien Säure begünstigen; Umwicklung des reducirenden Metalles mit Platindraht ebenfalls bei Magnesium und Eisen, nicht aber bei Zink. Der reducirende Theil des nach Annahme entwickelten Wasserstoffs betrug 6,5, 26,7, 40,7 Proc. bei Magnesium, Zink und Eisen. *Sch.*

D. Tommasi. Comment on the note of Franchot, entitled: „nascent hydrogen“ [3]). — Der Verfasser bemerkt, dafs man

[1]) Chem. News 76, 274—275. — [2]) J. physic. Chem. 1, 75—80. — [3]) Daselbst, S. 555—556.

nascirenden Wasserstoff nicht als allotrope Modification des Wasserstoffs ansehen dürfe, sondern annehmen mufs, dafs er Wasserstoff, vermehrt um die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls, ist. *v. Lb.*

D. Tommasi. Remarques relatives à la note de M. R. Franchot institutée: „Sur l'hydrogène naissant“[1]). — Der Verfasser verweist zunächst auf seine früheren Arbeiten[2]) und zeigt dann, dafs Kaliumchloratlösung, mit etwas Schwefelsäure versetzt, je nach dem Elektrodenmaterial durch Elektrolyse oxydirt oder reducirt wird. Bei Platinelektroden entsteht nur Perchlorat. Bei Platinkathode und Zinkanode bildet sich Chlorkalium nur an der Anode. Die Reduction wird daher von dem Zink nach der Gleichung: $KClO_3 + 3 Zn = KCl + 3 ZnO$ und nicht durch Wasserstoff herbeigeführt. *v. Lb.*

T. L. Phipson. Zersetzung der Luft durch den Agaricus atramentarius[3]). — Verschiedene grüne Pflanzen (*Convolvulus arvensis* und *Lysimachia nummularia*) können auf dem Wasser in einer Atmosphäre von Stickstoff und Kohlensäure vegetiren, wobei Sauerstoff abgeschieden wird. Es sind solche anärobe Pflanzen, welche der Erdatmosphäre den Sauerstoff geliefert haben, dessen die äroben Pflanzen und Thiere bedürfen. Dagegen vermag der *Agaricus atramentarius* der Luft den Sauerstoff ebenso vollständig zu entziehen, wie dies Phosphor thut, wenn der Pilz auf Wasser gebracht und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Dabei bildet sich Kohlensäure. *Brt.*

Berthelot. Influence de l'oxygène sur la decomposition des hydracides par les métaux et spécialement par le mercure[4]). — Verfasser beobachtete, dafs reiner Chlorwasserstoff und reiner Schwefelwasserstoff auf Quecksilber nicht einwirkt, auch nicht bei höherer Temperatur. Chlorwasserstoff und Sauerstoff wirken auch nicht auf einander bis zu 500°. Anders dagegen verhält sich ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff gegen Quecksilber. Auch in der Kälte wird letzteres langsam angegriffen. $2 HCl + O + 2 Hg = 2 HgCl + H_2O$. Die Gegenwart von Wasser verlangsamt die Reaction bedeutend. Ganz gleich verhalten sich Silber, Blei und Kupfer. Die Reaction von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff auf Quecksilber ist derjenigen des Chlorwasserstoffs ganz analog. *Ltm.*

W. P. Jorissen[5]) veröffentlichte eine Untersuchung über die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 961—963. — [2]) Compt. rend. de l'inst. de Milan 1877 u. 1878; Bull. soc. chim. [3] 1, 148. — [3]) Compt. rend. 123, 816—818. — [4]) Daselbst 125, 746—749. — [5]) Chem. Centr. 67, II, 964, s. auch JB. f. 1896, S. 860; Inaug.-Diss., Amsterdam 1896.

langsame Oxydation von und Sauerstoffactivirung durch Triäthylphosphin, Propionaldehyd und Benzaldehyd. Bei Gegenwart von Wasser erfolgt die Oxydation des *Triäthylphosphins* nach der Gleichung: $P(C_2H_5)_3 + O = OP(C_2H_5)_3$, dagegen nimmt es bei Abwesenheit von Wasser mehr Sauerstoff auf, als dieser Gleichung entspricht, was wahrscheinlich davon herrührt, dafs als Nebenproduct der Aethyläther, $(C_2H_5)_2PO(OC_2H_5)$, gebildet wird, oder dafs durch Verseifung dieser Verbindung Alkohol abgespalten und zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt wird. Bei Gegenwart von indigoschwefelsaurem Natrium wird die doppelte Menge Sauerstoff aufgenommen, wovon die eine Hälfte zur Oxydation des Triäthylphosphins, die andere zur Oxydation des Indigos verbraucht wird. Bei der Oxydation von *Propionaldehyd* bei gewöhnlicher Temperatur wird nur genau so viel Sauerstoff aufgenommen, als zur Bildung von Propionsäure erforderlich ist. Auch bei der langsamen Oxydation des Propionaldehyds wird Sauerstoff activirt und zwar ebenso viel, als durch den sich oxydirenden Propionaldehyd verbraucht wird. Die Oxydation des *Benzaldehyds* erfolgt sowohl im Dunkeln wie im Lichte, und wird in beiden Fällen so viel Sauerstoff verbraucht, als zur Ueberführung des Aldehyds in Benzoësäure nöthig ist. Auch wird bei dieser langsamen Oxydation in Gegenwart oxydirbarer Stoffe Sauerstoff activirt, und zwar auch hier genau ebenso viel, als zur Oxydation des Aldehyds verbraucht wird. Bezüglich der von E. Erlenmeyer[1]) erwähnten Reaction, nach welcher ein Gemisch von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand an der Luft unter Bildung von Ozon in Benzoylsuperoxyd übergeht, fand Verfasser, dafs die Menge des bei derselben aufgenommenen Sauerstoffs genau doppelt so grofs ist, als für die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzoësäure erforderlich wäre, und hält Verfasser es für möglich, dafs der active Sauerstoff zuerst das Essigsäureanhydrid zu Acetylsuperoxyd oxydirt und dafs dieses sich theilweise mit der Benzoësäure zu Benzoylsuperoxyd umsetzt. Bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid wird nur die zur Ueberführung des Benzaldehyds in Benzoësäure nöthige Menge Sauerstoff aufgenommen. Die Oxydation des Benzaldehyds bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erfolgt im diffusen Tageslicht etwa 50mal so schnell als im Dunkeln. Propionaldehyd nimmt bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid 1,75mal so viel Sauerstoff auf, als zur Ueberführung desselben in Propionsäure nöthig wäre. *Wt.*

---

[1]) Chem. Centr. **65**, II, 363.

A. Bach. Du rôle des peroxydes dans les phenomènes d'oxydation lente[1]). — Verfasser führt die Sauerstoffactivirung darauf zurück, dafs die anwesende, leicht oxydable Substanz das Molekül Sauerstoff O=O umwandelt in –O–O– und sich mit diesem zu einem Peroxyd vereinigt, welches erst dann 1 At. activen Sauerstoff an die gleichzeitig anwesende, für sich nicht leicht oxydable Substanz abgiebt, im Gegensatz zu Hoppe-Seyler, der Theilung des Sauerstoffmoleküls in Atome annimmt. Die Gegenwart von Peroxyden hat Verfasser durch verschiedene Reagentien bei den verschiedensten Körperclassen nachweisen können, nachdem er längere Zeit einen Luftstrom durch ihre Lösungen geleitet hatte. Verfasser hat eine Wasserstoff- resp. Kohlenoxydflamme auf eine gekühlte Kapsel mit Wasser gerichtet und hat dann im Wasser Peroxydreaction nachgewiesen, herrührend von Wasserstoffsuperoxyd resp. Ueberkohlensäure. Hoppe-Seyler stützt seine Theorie der Sauerstofftheilung auf das Experiment der Indigooxydation durch Luft bei Gegenwart von aus Palladium nascirendem Wasserstoff. Verfasser beweist aber durch einen Versuch, dafs zuerst der Wasserstoff zu Peroxyd und dann durch dieses erst der Indigo oxydirt wird. Auch die Oxydationsreactionen im thierischen Körper sind zurückzuführen auf Bildung von Peroxyden von leicht oxydablen Körpern (Fermenten), die dann ihren Sauerstoff an die schwer oxydablen Körper abgeben. *Ltm.*

C. Engler u. W. Wild. Ueber die sogenannte „Activirung" des Sauerstoffs und über Superoxydbildung[2]). — Es handelt sich um Erklärung der Thatsache, dafs bei Oxydation einer Substanz durch Luftsauerstoff auch gleichzeitig anwesende Substanzen oxydirt werden, die für sich allein gegen Luftsauerstoff beständig sind. Die Verfasser besprechen zunächst Ansichten von Brodie, Clausius, Loew, Hoppe-Seyler, Baumann, van't Hoff, Jorissen, die sämmtlich annehmen, dafs sich das Sauerstoffmolekül in Atome spalte. Nur Moritz Traube nimmt die Spaltung des gleichzeitig vorhandenen Wassers in Wasserstoff und Hydroxyl an, wobei dann OH durch die zu oxydirende Substanz aufgenommen werde, der Wasserstoff sich dagegen mit dem Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd vereinige, wie z. B.:

$$\mathrm{Zn} + \begin{matrix}\mathrm{OH\ H}\\ \mathrm{OH\ H}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{O}\\ \ddot{}\\ \mathrm{O}\end{matrix} = \mathrm{Zn}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{H.O}\\ \cdot\\ \mathrm{H.O}\end{matrix}$$

[1]) Compt. rend. 124, 951—954. — [2]) Ber. 30, 1669—1681.

Die Verfasser kommen jedoch zu dem Schlufs, der mit der Ansicht von A. Bach (siehe das vorhergehende Ref.) übereinstimmt, dafs der Luftsauerstoff als Molekel zunächst Superoxydbildung, wie

$$\begin{matrix} R—O \\ | \\ R—O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad R\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix},$$

veranlafst, und dafs dann diese Superoxyde erst 1 At. Sauerstoff in activer Form abgeben. Bewiesen soll diese Behauptung durch ein Experiment der Superoxydbildung durch Luftsauerstoff werden. Natrium, Kalium und Rubidium geben mit trockenem Sauerstoff bekanntlich Superoxyde. Verfasser machten nun einen ähnlichen Versuch mit Triäthylphosphin. Triäthylphosphinoxyd wird selbst durch Ozon nicht zu Superoxyd umgewandelt. Das Phosphin dagegen nimmt trocken 1 Mol. Sauerstoff auf, wie durch Messen des verbrauchten Sauerstoffvolumens und Bestimmung der Gewichtszunahme der Substanz erwiesen wurde. Es müfste also ein Superoxyd entstehen, das erst bei Anwesenheit von Wasser unter Sauerstoffentwickelung zersetzt wird, indem feuchtes Phosphin nur halb so viel Sauerstoff aufnimmt. Leider ist dieser Beweis aber nicht ganz stichhaltig, da der entstandene Körper keine Superoxydreaction giebt. Verfasser helfen sich durch Annahme sofortiger Umlagerung des Superoxydes, was aber auch nicht recht einzusehen ist, da durch Ozon aus Triäthylphosphin ein Körper mit Superoxydreaction entsteht. Bei Oxydation von Aldehyden mit Sauerstoff tritt wenigstens bei Gegenwart von Säureanhydriden Superoxydbildung ein, während ohne letzteres das gebildete Wasserstoffsuperoxyd, das sich mit dem Anhydrid zu Superoxyd umsetzt, das Superoxyd wieder unter Bildung von Sauerstoff in die Säure umwandelt, weshalb auch Aldehyde allein durch Sauerstoff nicht zu Superoxyden oxydirt werden können. Endlich führen die Verfasser sogar die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei freiwilliger Oxydation des Phosphors bei Gegenwart von Wasser und die von Viktor Meyer beobachtete Sauerstoffentwickelung bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf saure Kaliumpermanganatlösung auf Superoxydbildung des Phosphors und des Kohlenoxyds $\left(O{=}C\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right)$ zurück. *Ltm.*

W. J. Jorissen. Der Vorgang der Sauerstoffactivirung [1]. — Im Gegensatz zu Engler und Wild (siehe voriges Ref.), die

[1] Ber. 30, 1951—1952.

bei Sauerstoffactivirung primäre Superoxydbildung des direct oxydirten Körpers annehmen, der dann erst 1 At. activirten Sauerstoff an den sonst nicht für sich oxydirbaren Körper abgiebt, nimmt Verfasser wie van't Hoff Theilung des Sauerstoffmoleküls in elektrisch geladene Atome und erst secundäre Superoxydbildung durch Anlagerung von einem Sauerstoffatom an den schon direct oxydirten Körper an. Die Thatsache, daſs Ozon aus Triäthylphosphinoxyd kein Superoxyd bildet, für die primäre Oxydation des Phosphins zu Superoxyd als Beweis heranzuziehen, ist nicht angängig, da activirter Sauerstoff, also elektrisch geladener (ionisirter), von Ozon ganz verschieden ist. *Ltm.*

W. P. Jorissen. Sauerstoffactivirung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit [1]). — Mohr hat beobachtet, daſs sich Natriumarsenit bei Gegenwart von Natriumsulfit durch Luftsauerstoff zugleich mit letzterem oxydirt, während ersteres allein gegen Luftsauerstoff beständig ist. Verfasser hat nun durch quantitative Versuche bewiesen, daſs die Menge des vom Sulfit aufgenommenen Sauerstoffs gleich ist derjenigen des für Oxydation des Arsenits activirten. Zum Schlusse erwähnt Verfasser eine Ansicht Keſsler's, wonach gewisse Oxydationen leicht oxydirbarer Stoffe Oxydationen schwer oxydirbarer Stoffe gewissermaſsen induciren sollen. *Ltm.*

Rud. Ihle. Ueber die sogenannte *Autoxydation* [2]). — Eisen, Zink, Aluminium etc. oxydiren sich selbst (autoxydiren sich) in lufthaltigem Wasser und wässerigen Lösungen, jedoch sehr verschieden schnell: durch alkalische Lösungen, wie Hydrate, Carbonate, Phosphate, Borate, Nitrite wird die Oxydation stark gehemmt, dagegen durch Neutralsalze, wie Chloride, Bromide, Chlorate, Nitrate, Sulfate etc. stark beschleunigt. Da das Potential der obigen Metalle nur wenig gröſser als das des Sauerstoffs ist, und, wenn etwas in Lösung gegangen, der Lösungsdruck des Metalles um den osmotischen Gegendruck der Ionen verringert wird, so hört in luftfreiem Wasser die Oxydation sehr bald auf. Der Sauerstoff (der Luft) hat die Tendenz, $\bar{O}H$-Ionen zu bilden, die ihrerseits die Bildung von Metallionen, also die Oxydation, befördern. Ist der osmotische Druck der $\bar{O}H$-Ionen, wie in alkalischen Lösungen, beträchtlich, so wird er der Ionisationstension des Sauerstoffs entgegenwirken, wodurch die Autoxydation gehindert wird. Die alkalisch reagirenden Salze wirken sofort wie neutrale

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 667—672. — [2]) Daselbst 22, 114.

(nicht mehr hindernd, sondern beschleunigend), wenn dieselben durch entsprechenden Säurezusatz genau neutralisirt werden. Die autoxydationsbefördernde Wirkung der Neutralsalze wird, analog wie bei der Zuckerinversion, als eine katalytische aufgefafst. Nach M. Traube wird die Autoxydation als mit der Bildung von *Wasserstoffsuperoxyd* verknüpft aufgefafst, indem das Metall Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff zersetzt, letzterer mit gelöstem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd bildet, während ersteres das Metallhydrat erzeugt. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt dann weiter unter Spaltung in zwei Hydroxyle auf das Metall unter Hydratbildung. Verfasser findet in der That das Verhalten von Wasserstoffsuperoxydlösung gleich dem lufthaltigen Wassers auf die Metalle. Wasserstoffsuperoxyd kann oxydirend und reducirend wirken, d. h. $\overset{-}{OH}$- oder $\overset{+}{H}$-Ionen bilden; reagirt es mit einem stärker oxydirenden Körper, so bildet es $\overset{+}{H}$-Ionen, gegenüber einem stärker reducirenden bildet es $\overset{-}{OH}$-Ionen, wie bei Metallen. Die Reactionen lassen sich also bei bekannten Potentialen des Wasserstoffsuperoxyds und der reagirenden Substanz vorhersagen. Die Bestimmung des Potentials des Wasserstoffsuperoxyds ergab mit der Beschaffenheit der (Pt-)Elektrode veränderliche Werthe (gegen Normalelektrode), die aufserdem gemäfs der Nernst'schen Formel mit der Concentration der Lösung etwas variiren, sowie mit dem Alkali- oder Säuretiter in Folge Vermehrung der OH- resp. H-Ionen. Das Potential einer bestimmten Wasserstoffsuperoxydlösung gegen eine bestimmte (blanke Pt-)Elektrode fand sich

in saurer Lösung zu . . . . — 1,078 Volt,
„ alkalischer Lösung zu . . . . . — 0,367 „

demnach *oxydirt* Wasserstoffsuperoxyd Körper von einem zwischen diesen Zahlen liegenden Potential in *saurer* Lösung, *reducirt* sie in alkalischer: 1. *Bromsilber, in Bromkalium = — 0,42 Volt*, wird durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd reducirt [entwickelt (Bredig)], durch saures selbst bei starker Belichtung nicht; 2. *Ferricyankalium, in saurer Lösung = — 1,021 Volt, in alkalischer = — 0,886 Volt*, reagirt mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung kaum, in alkalischer *reducirt* es unter glatter Bildung von Sauerstoff zu Ferrosalz; 3. *Chromsäure, in Schwefelsäure = — 1,440 Volt, alkalisch = — 0,46 bis — 0,50 Volt*, wird in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu $CrSO_4$ reducirt, in alkalischer (Kaliumchromat) keine merkliche Einwirkung. *Ab.*

Victor Meyer u. Max von Recklinghausen. Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd[1]). — Wird eine Kaliumpermanganatlösung mit Wasserstoffgas geschüttelt, so wird der Wasserstoff nach und nach unter gleichzeitiger Bildung von Manganoxyden völlig absorbirt. Ist aber die Permanganatlösung angesäuert, so wird zwar auch Wasserstoff absorbirt, gleichzeitig entwickelt sich aber *Sauerstoff*. Bei Anwendung einer 5proc. Permanganatlösung, welcher $2^1/_2$ Proc. ihres Volumens an concentrirter Salzsäure zugesetzt war, konnten ca. 20 ccm Sauerstoff erhalten werden, wenn auch noch so lange geschüttelt wurde und unangegriffener Wasserstoff noch anwesend war, so dafs also die Reaction eine Grenze hat, die nicht überschritten werden kann. — Schüttelt man eine derartige angesäuerte Permanganatlösung mit *Kohlenoxyd*, so wird gleichfalls Sauerstoff entwickelt. 20 ccm der oxydirenden Lösung und 39,5 ccm Kohlenoxyd gaben in zwei Versuchen nach $23^1/_2$stündigem Schütteln 14,5 und 11,5 ccm Sauerstoff. — Eine angesäuerte Lösung von Permanganat entwickelt auch bei Abwesenheit eines oxydirbaren Gases Sauerstoff. Beim anhaltenden Schütteln mit Luft entwickeln sich zwischen 2 und 3 ccm also beträchtlich weniger, als bei den Versuchen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd. Läfst man die angesäuerte Lösung ruhig stehen, so findet eine continuirliche Abgabe von Sauerstoff statt. Beim Schütteln mit Kohlensäure werden ungefähr die gleichen Sauerstoffmengen entwickelt, wie beim Schütteln mit Luft. Werden die Röhren vor dem Schütteln evacuirt und dann zugeschmolzen, so werden ca. 4 ccm Sauerstoff entwickelt, also nur wenig mehr, wie beim Schütteln mit Luft. — Bei höherer Temperatur wird die Sauerstoffentwickelung durch freiwillige Zersetzung stärker. — Schüttelt man mit Sauerstoffgas, so wird die Sauerstoffentwickelung fast ganz zurückgedrängt. — Die Verfasser sind der Ansicht, dafs die von ihnen beobachtete stärkere Sauerstoffentwickelung bei Anwesenheit oxydirbarer Gase vielleicht in naher Beziehung zu den von van't Hoff und Jorissen beobachteten Erscheinungen bei der langsamen Oxydation stehen. Es könnte vielleicht nur die eine Hälfte des von der Uebermangansäure abgegebenen Sauerstoffs zur Oxydation des Wasserstoffs, resp. Kohlenoxyds verbraucht werden, während die andere als freier Sauerstoff auftritt. *H. G.*

H. Hirz u. Victor Meyer. Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd[2]). — Für die von M. v. Reckling-

[1]) Ber. 29, 2549—2560. — [2]) Daselbst, S. 2828—2831.

hausen und V. Meyer aufgefundene merkwürdige Erscheinung, dafs bei der Oxydation von Wasserstoff und von Kohlenoxyd durch eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung Sauerstoff entwickelt wird, waren von verschiedenen Seiten Erklärungsversuche beigebracht worden, die auf ihre Richtigkeit untersucht wurden. 1. *Ozon.* Es wurde nachgewiesen, dafs beim Stehen einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung (5 proc. Lösung mit $2^1/_2$ Volumproc. Schwefelsäure) kein Ozon entsteht. — 2. *Einwirkung von Uebermangansäure auf Braunstein.* Morse, Hopkins und Walker[1]) hatten gefunden, dafs unter gewissen Bedingungen Permanganatlösung durch fein vertheilten Braunstein unter Sauerstoffentwickelung zersetzt wird. Da sich bei der Oxydation von Wasserstoff oder Kohlenoxyd Braunstein bildet, so hätte dies die Ursache des Auftretens von Sauerstoff sein können. Um dies zu prüfen, wurde zunächst eine Röhre mit angesäuerter Permanganatlösung und Wasserstoffgas geschüttelt, bis sich reichlich Manganschlamm abgeschieden hatte. Dann wurde das darin enthaltene Gas durch Kohlensäure ersetzt und die Röhre wieder 24 Stunden geschüttelt. Hierbei wurden nur ganz geringe Mengen Sauerstoff entwickelt, so dafs auch die Annahme einer Wirkung des Manganschlammes auf das Permanganat zur Erklärung des von v. Recklinghausen und Meyer beobachteten Phänomens nicht ausreicht. — Endlich wurde noch untersucht, *ob die freiwillige Zersetzung der Permanganatlösung eine reversible Reaction sei.* Da beim Schütteln die Sauerstoffentwickelung bald eine Grenze erreicht, so wurde untersucht, ob die gebildeten Reductionsproducte der Uebermangansäure den abgegebenen Sauerstoff wieder aufnehmen können. Deshalb wurde in einer Röhre, die erst mit Permanganat und Wasserstoff geschüttelt worden war, das Gas durch Sauerstoff ersetzt, worauf wieder geschüttelt wurde. Hierbei trat aber keine Verminderung des Sauerstoffvolumens ein. Der Vorgang scheint darum nicht reversibel zu sein. *H. G.*

K. Frenzel, S. Fritz und Viktor Meyer. Weitere Beobachtungen über die Entwickelung von Sauerstoff bei Reductionen[2]). — H. Erdmann hatte bei der Behandlung von Rubidiumdioxyd mit Wasserstoff Sauerstoffentwickelung wahrgenommen und nahm zur Erklärung intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an. Die Verfasser haben nun Substanzen bei der Reduction geprüft, wo Bildung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen ist. So haben

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 401. — [2]) Ber. 30, 2515—2519.

sie Kaliumsuperoxyd mit Kohlenoxyd und Kohlensäure behandelt. Auch hierbei entwickelt sich Sauerstoff. Sie erklären diese Erscheinung durch die Bildung von Kaliumcarbonat, z. B.: $K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2$. Es liegt deshalb auch kein Grund vor, bei Reduction mit Wasserstoff, wobei sich ja auch Sauerstoff entwickelt, erst Wasserstoffsuperoxydbildung anzunehmen, sondern der Vorgang geht so vor sich: $K_2O_4 + H_2 = 2KOH + O_2$. Bei Reduction von Silberoxyd und Kaliumpermanganat im Luft-, Kohlenoxyd- und endlich auch im Wasserstoffstrome führen sie die Entwickelung von Sauerstoff zurück auf die Zersetzung des Silberoxyds resp. Kaliumpermanganats durch die bei der Reduction sich entwickelnde Reactionswärme, welche sich oft bis zum Erglühen des Körpers steigert. *Ltm.*

Dupouy. Oxydirende Eigenschaften der Thierkohle [1]). — Dieselben zeigen sich sehr auffällig in Guajactinctur durch Erzeugung derselben blauen Färbung, welche sich auch durch Mangan- oder Bleisuperoxyd hervorbringen läfst. Die Wirkung ist stärker wie die des Ozons. Holzkohle ist wirkungslos. *Hf.*

A. Benedicenti. Verbrennung im luftverdünnten Raume [2]). — Verfasser läfst Olivenöl in einer gewogenen Lampe bei vermindertem Druck, aber genügendem Luftzutritt verbrennen. Die Verbrennung geht weniger intensiv vor sich als bei gewöhnlichem Druck, dementsprechend wird auch weniger Kohlendioxyd erzeugt; die Verbrennung ist aber ebenso vollständig als bei gewöhnlichem Druck und giebt dieselben Producte. Der Zweck der Versuche war, die in einer Höhe von 6000 m herrschenden Verhältnisse nachzuahmen; Verfasser arbeitete bei einem Druck von 370 mm. *Y.*

Albert Kreider. Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft und in wässeriger Lösung [3]). — Die Methode besteht darin, dafs man ein gewisses Volumen Luft bei Gegenwart von Stickoxyd durch starke Jodwasserstoffsäure leitet, die Säure mit Kaliumbicarbonat neutralisirt und das freie Jod mit einer $\frac{n}{10}$-Lösung arseniger Säure titrirt. Der verwendete Apparat bestand aus zwei Büretten; die eine, in 120 ccm eingetheilte Bürette enthielt über Quecksilber ein Volumen von feuchter Luft, welches unter den Normalbedingungen gerade 100 ccm Raum ein-

---

[1]) Répert. de Pharm. 1897, S. 396; Pharm. Centr.-H. 38, 705; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 1094. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 5, I, 404—410. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 418—426.

nehmen würde. Dieses Normalvolumen wurde genau bestimmt. Durch ein T-Rohr war diese Bürette einerseits mit der Bürette in Verbindung gesetzt, in der das zu analysirende Luftvolumen abgemessen werden sollte, andererseits mit einem beweglichen Quecksilberreservoir. Beide Büretten waren fest in bewegliche eiserne Halter eingeklemmt und ihre Nullmarken wurden genau ins Niveau gebracht. Sodann wurde in die Meſsbürette ein etwas gröſseres Luftvolumen, als erforderlich war, eingesaugt und nun durch Heben des Quecksilberreservoirs die Luft in dem Normalrohre genau auf 100 ccm comprimirt, während aus der Meſsbürette die überschüssige Luft herausgedrängt wurde; so erhielt man genau 100 ccm Luft unter Normaldruck und -temperatur. Der Apparat, in dem die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Jodwasserstoffsäure vor sich gehen sollte, bestand aus einer Kugelpipette von 300 ccm Inhalt, deren beide Enden kurz abgeschnitten und mit Glashähnen versehen waren. Das Rohr des einen Hahnes muſs lang genug sein, um bis auf den Boden eines Erlenmeyerkolbens von 500 ccm Inhalt zu reichen. Um die Luft vollständig aus dem Apparat zu treiben, kann man den Kolben zunächst mit Wasser füllen und dieses dann durch reine Kohlensäure verdrängen. Die erforderliche Menge Kaliumjodid, Chlorwasserstoffsäure und Stickoxyd wurde in dieser Reihenfolge in das Gefäſs gebracht und darauf wurde das abgemessene Luftvolumen unter beständigem Schütteln eingelassen. Das Schütteln wurde eine bis zwei Minuten bis zur Vollendung der Reaction fortgesetzt und dann die saure Flüssigkeit mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt. Die entwickelte Kohlensäure treibt die Flüssigkeit aus der Kugel in einen Kolben, der eine genügende Menge Bicarbonat enthält, um sicher alle angewandte Säure zu neutralisiren. Die angewandte Kaliumjodidlösung enthielt 1 g in 30 ccm. Das Stickoxyd wurde durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kupferkügelchen im Kipp'schen Apparat gewonnen und zur Reinigung durch eine Reihe Geiſsler'scher Kugeln mit angesäuerter Kaliumjodidlösung und dann mit reiner Kaliumjodidlösung geleitet. Das Gas wurde durch eine besondere Vorrichtung gemessen. 15 ccm Stickoxyd waren die für die Analyse geeignete Menge. Für die Titration wurde $^1/_{10}$-normal-arsenige Säure verwendet. Die *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs* wurde in einem Apparat ausgeführt, welcher aus einem kugelförmigen Gefäſs von ca. 300 ccm Inhalt besteht, das unten mit einem Glashahn mit langer Ausfluſsröhre versehen ist. An den Hals der Flasche ist eine Ablesemarke eingeätzt und

unmittelbar darüber ist seitlich ein Glashahn angeschmolzen; direct oberhalb befindet sich eine Kugel von 30 ccm Inhalt, die durch einen Glashahn verschlossen werden kann. Bei der Untersuchung des Wassers wird letzteres durch den seitlich angeschmolzenen Glashahn eingeführt, während die Luft durch das obere Kugelgefäfs entweicht; der untere Hahn ist geschlossen. Ist das Wasser in dem Kugelgefäfs bis zur Ausflufsöffnung gestiegen, so wird das Wasser aus dem unteren Hahn ausfliefsen gelassen, bis es in der Höhe des seitlich angeschmolzenen Hahnes steht. Darauf wird durch das Kugelgefäfs Stickoxyd eingeleitet und dabei aus dem unteren Hahn abfliefsen gelassen, bis der Wasserspiegel mit der Ablesemarke gleich steht; dann wird das Kugelgefäfs geschlossen. Sodann werden durch das seitliche Rohr zuerst 2 ccm Chlorwasserstoffsäure und darauf Kaliumjodidlösung eingeführt, dann sämmtliche Hähne geschlossen und tüchtig geschüttelt; hierauf wird durch das seitliche Rohr Bicarbonatlösung eingeführt und das Stickoxyd dadurch durch das Kugelgefäfs ausgetrieben. Die Säure ist bald neutralisirt. Die Kugel wird dann ausgewaschen und die Flüssigkeit mit arseniger Säure titrirt. *Hf.*

Otto Pfeiffer. Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgase[1]). — Die geringen Mengen von Sauerstoff im Leuchtgase dürfen nicht so nebensächlich behandelt werden, da jedes gefundene Sauerstoffvolumen besagt, dafs ein fünffaches Volumen atmosphärischer Luft in das Gas gelangt ist. Die volumetrische Bestimmung ist eine unzulängliche, ebenso führten Versuche, eine titrimetrische Methode ausfindig zu machen, fehl. Indigoweifs erwies sich für letzteren Fall als zu träge, da es im günstigsten Falle bis zu 75 Proc. des vorhandenen Sauerstoffs durch zehn Minuten langes Schütteln zu absorbiren im Stande war. Denselben Mifserfolg hatte Manganoxydul und farblose Kupferchlorürlösung. Energischer wirkt Pyrogallol. 100 ccm Gas werden in der Bunte'schen Bürette, nachdem aus dem unteren Hahn das Wasser mittelst Saugflasche so weit entfernt war, dafs nur noch die Capillare gefüllt bleibt, und nachdem an Stelle des Wassers 5 ccm klare Kalilauge in der Bürette aufgestiegen war, mit 0,2 g Pyrogallol gelöst in 2 bis 3 ccm sauerstofffreiem Wasser zusammengebracht und umgeschwenkt. Bei Gegenwart von 1 Proc. Luft im Gas tritt braungelbe Färbung ein; $^1/_4$ Proc. Luft und noch weniger liefern nach fünf Minuten langem Schütteln eine sehr deutliche

[1]) Journ. f. Gasbel. 40, 354—356; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 62—63.

Färbung. Für die quantitative Bestimmung auf colorimetrischem Wege ergaben die Versuche, dafs die Absorption des Sauerstoffs nach fünf Minuten unter den nachfolgenden Verhältnissen erfolgt. Die eingetretene Galloflavinfärbung dunkelt anfangs einige Zeit nach, um dann allmählich zu verblassen. Die gewöhnlichen Temperaturschwankungen sind von keinem bemerkbaren Einflufs auf die Stärke der Farbbildung, jedoch variirt dieselbe mit der Menge der auf einander wirkenden Reagentien. Schwefelwasserstoff beeinflufst die Farbenreaction zu Gunsten einer burgundrothen Nüance. 100 ccm Gas werden in der vom Wasser wie oben befreiten Bürette mit 5 ccm Kalilauge (1:2) zusammengebracht; die Höhe der Flüssigkeit wird markirt. Sodann giebt man oben in den Trichter, der vorerst nur in der Capillare Wasser enthält, 2 ccm einer 10 proc. Pyrogallollösung oder 0,2 g festes Pyrogallol, mit 2 ccm Wasser übergossen; durch fünf Minuten langes Schütteln wird die Sauerstoffabsorption bewirkt. Hierauf läfst man zum Inhalt von unten so viel sauerstofffreies Wasser treten, dafs eine bestimmte Marke erreicht wird. Die nach zwei Minuten langem Schütteln eingetretene Färbung vergleicht man mit einer solchen in einem weiten Reagensglase, die man daselbst durch Caramellösung von bestimmter Stärke erzeugt hat, indem man die Nüance durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalt gleich macht. Die angewendete Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der empirisch festgestellt wird. Die Caramellösung wird aus 30 g Rohrzucker im Liter Wasser und $^1/_4$ stündiges Kochen mit 30 ccm Schwefelsäure (1 : 3) bereitet; der Lösung setzt man 85 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,30 hinzu. Das Titer dieser Flüssigkeit wird durch künstliche Luftgemische mit Pyrogallol eingestellt. Die Darstellung luftfreien Wassers läfst sich bewirken durch anderthalb Minuten langes Aufkochen im Reagircylinder, durch gelben Phosphor oder Berührung des Wassers mit Zink. *Hf.*

A. Florence. Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser[1]). — Ein Ballon wird an Ort und Stelle mit dem Wasser gefüllt und sofort mit einem einen Dreiweghahn tragenden Kautschukstopfen geschlossen. Der directe Weg verbindet den Ballon mit einer in einem kleinen Trichter endigenden graduirten Röhre, während der seitliche Weg mittelst einer 1 m langen Druckröhre in Verbindung steht mit einer das Quecksilberreservoir bildenden Röhre von

[1]) Ref.: Chemikerzeit. 21, Repert. 246—247; nach Répert. Pharm., 3 sér., 9, 385.

derselben Gröfse wie die graduirte Röhre. Ist letztere mit Quecksilber gefüllt, ebenso die Kautschukröhre, deren Reservoir mit der Röhre in gleichem Niveau gehalten wird, so wird beim Sinken des Reservoirs das Quecksilber aus der Röhre ausfliefsen und in derselben eine barometrische Leere entstehen. Wird jetzt der dritte Weg eingestellt, so entwickelt sich Luft aus dem Wasser und geht in die graduirte Röhre. Geringes Erhitzen genügt, um die letzten Spuren Luft dem Wasser zu entziehen. Ist alle Luft in der graduirten Röhre, so hebt man das Reservoir, bis die Niveaux in gleicher Höhe sind, liest das Volumen ab, giebt sodann durch den Trichter etwas Aetzkali hinzu, behufs Bindung der Kohlensäure und gesättigte Pyrogallollösung zur Absorption des Sauerstoffs, worauf die Correcturen bezüglich Temperatur, Barometerdruck und Wasserdampftension vorzunehmen sind. *Hf.*

Albert Lévy u. Felix Marboutin. Die Bestimmung des im Meerwasser gelösten Sauerstoffs[1]). — Die von dem einen der Verfasser vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs: Oxydation von überschüssigem Eisenoxydul durch diesen Sauerstoff des Wassers und Vollendung der Oxydation durch titrirte Kaliumpermanganatlösung, begegnet bei sehr chlorreichen Wässern, wie z. B. Meerwässern, Schwierigkeiten, indem sich dabei beim Zusatz des Kaliumpermanganats Chlor entwickelt und dadurch zu hohe Resultate erhalten werden. Unter Beobachtung besonderer Versuchsbedingungen gelingt es zwar auch, bei chlorreichen Wässern durch Kaliumpermanganat gute Resultate zu erhalten, jedoch besser ist es, hier statt Kaliumpermanganat Kaliumbichromat zu verwenden und das Ende der Reaction durch die Tüpfelprobe mit Ferricyankalium zu bestimmen. Die ausgeführten Versuche geben bei Quell- oder Flufswasser mit Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat dasselbe Resultat, welches mit dem durch Extraction des Gases durch eine Quecksilberpumpe erhaltenen Resultat übereinstimmt. Der im Meerwasser gelöste Sauerstoff wird durch Kaliumbichromat auch bei Gegenwart grofser Mengen von Chloriden und Magnesiasalzen sehr genau bestimmt. Der bei magnesiareichen Wässern auftretende Niederschlag stört die Operation nicht. *Hf.*

E. Andréoli. Ozone, its commercial production and applications[2]). — Theoretisch müfste 1 Pferdekraft pro Stunde 1 kg Ozon liefern. Die Praxis bleibt natürlich weit hinter der Theorie

---

[1]) Bull. soc. chim. 17—18, 624—626. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 89—96.

zurück. Mit älteren Ozonapparaten ist durch die angegebene Kraft nur 12 bis 15 g Ozon zu erhalten. Der Verfasser hat nun einen Apparat construirt, der gestattet, 30, 40, ja im günstigsten Falle 48 g Ozon zu gewinnen. Diese Angaben gelten für grofse technische Anlagen, die das Ozon aus Luft gewinnen, mit kleinen Laboratoriumsapparaten ist es beim Verwenden reinen getrockneten Sauerstoffs möglich, noch einen höheren Nutzeffect zu erzielen. Die älteren Apparate kranken an einem Nachtheile, welcher dadurch entsteht, dafs die Elektroden desselben direct an Glas anliegen; durch die Erhitzung beim Gange des Apparates wird das Glas leitend und springt schliefslich, wodurch natürlich derselbe unbrauchbar wird, aufserdem wird durch die Erhitzung ein grofser Theil des gebildeten Ozons wieder zerlegt. Des Verfassers einfachster Apparat hat eine Elektrode in der Mitte und zu beiden Seiten derselben befinden sich die anderen Elektroden, von der ersteren getrennt durch Glasplatten, welche die Elektroden aber nicht berühren. Gröfsere Apparate haben noch mehr ebenso angeordnete Elektroden. Die Elektroden arbeiten so auf beiden Seiten. Zur Vergröfserung der elektrisirenden Oberfläche hat der Verfasser seine Elektroden auf beiden Seiten mit einer Menge kleiner Spitzen versehen. Er erzielt so eine stille Entladung ohne zerstörende Wirkung, welche sich von Molekül zu Molekül des elektrisirten Gases fortsetzt. Um nun auch die schädliche Hitzeentwickelung möglichst zu beseitigen, hat er die Elektroden aus langen, schmalen Kästen gebaut, in welchen Wasser oder kalte Luft circulirt, aufserdem elektrisirt er nicht die zwischen den Elektroden ruhende Luft, sondern er läfst dieselbe in ziemlich lebhaftem Strome von der einen Seite eintreten und dann von der anderen absaugen. Hierdurch wird noch der Vortheil erzielt, dafs dem gebildeten Ozon nur sehr geringe Mengen von Stickoxyden beigemengt sind, die sonst in so beträchtlichen Mengen entstanden, dafs ältere Forscher die Existenz des Ozons ableugneten und denselben für Stickoxyde erklärten. Um endlich die Oxydationswirkung des Ozons auf die Metallelektroden zu vermeiden, die übrigens bei des Verfassers Apparat gering ist, überzieht er dieselben mit einer dünnen Firnifsschicht. Auch einen kleinen praktischen Laboratoriumsapparat hat er construirt, indem er eine Vacuumröhre, die mit einem Draht durchzogen war, mit einer Stacheldrahtspirale lose umgab und beide Drähte mit den verschiedenen Polen eines Inductionsapparates verband. Es zeigt sich hier ein weifses Leuchten in der Röhre und der Stacheldraht läfst ein

violettes Glimmen bemerken; die Luft zwischen dem äufseren Draht und der Röhre wird stark ozonisirt. Ist kein Vacuum in der Röhre, so bleibt die Erscheinung aus. Endlich beschreibt der Verfasser einige technische Verwendungen des Ozons. Dasselbe ist ein starkes Antisepticum, es hält die Fäulnifs hintenan, heilt bösartige Wunden, ja soll sogar gegen Phthisis mit Erfolg angewendet worden sein. Dann kann es Verwendung finden zur Sterilisirung der Bierfässer, zur Vermeidung schädlicher Gährung bei der Bierbrauerei, zur Oxydation von trocknenden Oelen bei Linoleumfabrikation, zum Bleichen von Leinen, Garn und Stärke, zur Ozonisirung des Holzes, was ein langes Lagern desselben unnöthig macht, zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd, nachdem es erst Terpentinöl und dann Wasser passirt hat, zur Reinigung von Trinkwässern, endlich zur Verbesserung alkoholischer Flüssigkeiten. *Ltm.*

D. Tommasi. Bemerkung zu der Arbeit von E. Andréoli: Das Ozon, seine technische Erzeugung und seine Verwendungsarten [1]). — Verfasser bemerkt zu vorstehender Arbeit von Andréoli, dafs er bereits vor einigen Jahren einen Apparat construirt habe, durch den man das Ozon auch bei Gegenwart anderer oxydirender Substanzen bestimmen kann. Der Apparat besteht aus einem Aspirator, der mit einem Rohr mit zwei Armen versehen ist, von denen der eine durch einen Kautschukschlauch nur mit einem dreitheiligen Kugelapparat verbunden ist, während der andere mit einem gleichen Kugelapparat verbunden ist, der an der Seite, wo die Luft eintritt, mit einem Platinrohr von 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser, welches Platinschwamm enthält, versehen ist. In beide Kugelapparate giebt man eine bestimmte Menge titrirter Natriumarsenitlösung und erhitzt das Platinrohr. Darauf öffnet man den Hahn des Aspirators und läfst langsam Luft durch die Lösung in den Kugelapparaten streichen. Nach einiger Zeit bestimmt man durch Titration mit Permanganat die Menge des gebildeten Arseniats in jeder Flasche. Zieht man von der in dem Apparat ohne Platinrohr gebildeten Arsensäure die in dem anderen Apparat gebildete Menge ab, so entspricht die Differenz der in der Luft oder dem Gasgemenge vorhandenen Ozonmenge, ganz gleichgültig, ob in der Luft noch sonstige oxydirende Substanzen vorhanden sind oder nicht, da durch das Glühen nur das Ozon und nicht die anderen oxydirenden Bestandtheile des Gases zerstört werden. *Bm.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 866.

W. Stelzer. Ueber Ozon[1]). — Verfasser giebt zunächst bekannte Angaben über Darstellung und Eigenschaften des Ozons. Wie weiterhin bekannt, vermögen Fette und Oele, die Oelsäureglycerid enthalten, Ozon zu binden. Derartige additionelle Verbindungen enthalten das Ozon fest gebunden und zeigen nicht die meisten üblichen Ozonreactionen. Durch fein vertheilte Substanzen, z. B. Platinmoor und Blutkörperchenaufschwemmung, wird aus den Verbindungen des Ozons mit Fetten das Ozon augenblicklich in Freiheit gesetzt. Spranger (Berlin) bringt eine Verbindung von Olivenöl mit Ozon unter dem Namen „*Electron*" in den Handel. Das Electron enthält im Durchschnitt 100 Vol.-Proc. Ozon. Leberthran läfst sich nach einem Verfahren von Spranger bis zu 200 Vol.-Proc. ozonisiren. Oele und Fette, die kein Jod absorbiren, nehmen auch kein Ozon auf. Campherarten nehmen Ozon auf und binden es auf längere Zeit. Sauerstofffreie ätherische Oele, wie Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl etc., nehmen Ozon nicht direct auf, erst werden die Camphene in Campher verwandelt und an diese erst lagert sich das Ozon an. An sauerstoffhaltige ätherische Oele, wie Pfefferminzöl, wird Ozon direct angelagert. Die Spranger'sche Ozontinctur entspricht wahrscheinlich der Formel $(C_{10}H_{16}O)_2O$. Dieselbe ist sehr haltbar und hatte nach 15 Monaten nur sehr wenig Ozon verloren. *Tr.*

Gaston Legny. Sur un générateur tubulaire sursaturateur à ozone[2]). — Die Wiedergabe der Beschreibung des Röhrenozonerzeugers ist ohne Figur nicht möglich. *v. Lb.*

W. Sutherland. Die plötzliche Verwandlung von Sauerstoff in Ozon und über einen bemerkenswerthen Fall der Dissociation[3]). — Die Anomalien, welche der Sauerstoff bei niedrigen Drucken zeigt, werden durch die Annahme erklärt, dafs derselbe sich theilweise in Ozon verwandele und dissociirt werde. Von diesem Standpunkte aus werden die Versuche von Baly und Ramsay über die anomale Ausdehnung des Sauerstoffs und die von Crookes beobachtete Thatsache geprüft, dafs die Radiometerflügel im verdünnten Sauerstoff von einem bestimmten Drucke ab sich 12 mal schneller bewegen als in anderen Gasen. Es werden Gleichungen aufgestellt, welche diese Erscheinungen darstellen. *Y.*

Marius Otto. Ueber die Dichte des Ozons[4]). — Die Be-

[1]) Pharm. Centr.-H. 38, 453—454. — [2]) Compt. rend. 122, 1120—1123. — [3]) Phil. Mag. 43, 201—214. — [4]) Compt. rend. 124, 79—81.

stimmung erfolgte durch directe Wägung. Ein Glasballon von etwa 1 Liter Inhalt war mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen verschliefsbar, der zwei Bohrungen zum Einleiten und Ableiten von Gas enthielt. Der Glasballon wurde zusammen mit einer Glasschlange unter Wasser von constanter Temperatur gebracht. Trockner Sauerstoff wurde zunächst durch die Glasschlange geleitet, worin er schnell die Temperatur des Wassers annahm, und darauf in den Ballon, bis aus diesem die Luft vollständig verdrängt war. Dies wurde durch die Gewichtsconstanz des Kolbens nach längerem Durchleiten des Sauerstoffs festgestellt. Darauf wurde ozonhaltiger Sauerstoff in den Kolben geleitet und dieser wurde wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz ist p. Nach der Wägung wurde der Kolben abgekühlt, so dafs beim Oeffnen des Hahnes etwas Jodkaliumlösung angesogen wurde. Es wurde der Kolben mit der Lösung geschüttelt und das entbundene Jod durch Thiosulfat gemessen. Ist p_1 die dem Thiosulfat entsprechende Gewichtsmenge Ozon, so ist die Dichte des Ozons $x = \frac{p_1}{p_1 - p} D$, wo D die Dichte des Sauerstoffs ist. In zwei Versuchen mit 0,0440 und 0,0421 g Ozon ergab sich dessen Dichte zu 1,6546 und 1,6623, oder bezogen auf die Dichte des Sauerstoffs gleich 1 zu $\frac{3}{2} - 0{,}0034$ und $\frac{3}{2} + 0{,}0035$. *Bdl.*

Maurice de Thierry. Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc [1]). — Der Verfasser hat nach dem Verfahren von Albert Lévy auf dem Mont-Blanc quantitative Bestimmungen des Ozons der Luft vorgenommen. Die Zahlen beziehen sich auf je 100 cbm Luft von 760 mm. In Chamounix (1050 m Höhe) wurden 3,5 mg Ozon gefunden, in Grands-Mulets (3020 m) 9,4 mg, d. h. etwa viermal so viel als in Paris. Der Ozongehalt wächst also mit der Höhe. *v. Lb.*

E. van Ermengem. Die Sterilisation des Wassers durch Ozon nach dem Verfahren der von Tindal gegründeten „Comp. générale pour la fabrication de l'ozone" [2]). — Das untrinkbare Wasser des alten Rheins bei Oudshoorn konnte durch Ozonisirung farblos, klar, geruch- und geschmacklos gemacht werden; die Menge der oxydablen Substanzen nahm um 50 Proc. ab, während der Abdampfrückstand, die Chloride und das Ammoniak gar nicht, die Nitrate nur sehr wenig vermindert wurden. Durch Ozon werden hauptsächlich die Toxine und Stoffwechselproducte der Mikroben

[1]) Compt. rend. 124, 460—463. — [2]) Ref.: Biederm. Centr. 25, 560.

zerstört. Von 24 untersuchten Wasserproben erwiesen sich 17 nach der Ozonisirung als steril; in den übrigen fanden sich nur Spuren von B. ramosus und subtilis. Auch offene Wasserläufe lassen sich bei entsprechender Dauer der Ozonisirung sicher sterilisiren. *Sd.*

Harry C. Jones u. E. Mackay. Eine wirksame und bequeme Methode, Wasser zu reinigen [1]). — Um reines Wasser für Leitfähigkeitsmessungen herzustellen, verwenden die Verfasser folgende Anordnung. In einen gröfseren, mit Filterrohr versehenen Kolben aus Jenaer Glas wird gewöhnliches destillirtes Wasser, welchem etwas Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zugesetzt war, zum Sieden erhitzt; der Dampf tritt in ein weiteres Rohr, welches durch den Tubus einer Retorte bis auf deren Boden reicht, und die ebenfalls destillirtes Wasser enthält, das aber mit Kaliumpermanganat und Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt ist. In dem aufwärts gerichteten Hals der Retorte befindet sich ein Bausch Glaswolle, welcher mechanisch mitgerissene Tröpfchen zurückhält. Der Dampf wird alsdann in einem Zinnkühlrohr verdichtet. Die ersten Antheile jedes neuen Destillats, welche etwas Ammoniak enthalten (aus organischen Verunreinigungen des destillirten Wassers), sind zu entfernen. *Bs.*

G. A. Hulett. Ueber die Reinigung des Wassers durch Destillation [2]). — Der Verfasser hat für die Leitfähigkeitsbestimmungen ein besonders reines Wasser dadurch gewonnen, dafs er es aus einer Glasretorte durch einen Kühler destillirte, dessen Condensationsrohr aus Platin bestand. Es war jedoch nicht wie gewöhnlich der Hals der Retorte in das Platinrohr gesteckt, sondern das Platinrohr war weit in den Hals der Retorte hineingeschoben und durch Asbestfasern eingedichtet. Das Wasser also, welches sich im Retortenhals condensirte, flofs nicht mit in den Kühler, sondern tropfte durch den Asbestpfropfen ab. Dabei zeigte sich, dafs, nachdem ein Viertel des Wassers verdampft war, der Rest ein ziemlich reines Destillat von etwa $k \cdot 10^{10} = 3{,}3$ gab. Dieses, mit Kaliumpermanganat deutlich roth gemacht, blieb zwei Tage stehen und wurde dann mit 75 ccm Schwefelsäure destillirt. Von dem Destillat wurden 2 Liter mit 50 ccm gesättigtem Barytwasser destillirt. Nachdem auch hier wieder ein Viertel etwa verdampft ist, zeigt der Rest des Destillats $k \cdot 10^{10} = 0{,}77$. Oxydation mit Bichromat scheint besser zu sein als die mit Permanganat. Die Schwefelsäure scheint mit

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 237—238. — [2]) Daselbst 21, 297—301.

den Wasserdämpfen überzudestilliren, da an ein Ueberreifsen bei der Versuchsanordnung nicht zu denken ist. *v. Lb.*

Joseph Barnes. Ueber die Bereitung von ammoniakfreiem Wasser[1]). — Um Wasser absolut frei von Ammoniak zu machen, fügt man eine kleine Menge von Brom hinzu, kocht einige Minuten und zerstört so jede Spur von Ammoniak. Zu demselben Resultat kommt man, wenn man das Brom in der Kälte einwirken läfst, nur sind dann einige Stunden Zeit nöthig. Alkalihypobromit zerstört sogar in der Kälte jede Spur von Ammoniak in wenigen Minuten. Um nun ein mit Brom oder mit Hypobromit behandeltes Wasser, z. B. bei der colorimetrischen Bestimmung von Ammoniak mit Nefsler's Reagens, versetzen zu können, mufs man vorher noch Jodkalium hinzufügen. Am besten bereitet man das ammoniakfreie Wasser, indem man in 1 bis 2 Liter destillirtes Wasser etwas Bromdampf einleitet, gut umschüttelt, dann einen Tropfen einer concentrirten Natronlauge zufügt, abermals schüttelt und nach 10 Minuten schliefslich einen oder zwei Tropfen einer Jodkaliumlösung zugiebt. *Tr.*

H. Thiem u. Bernhard Fischer. Grundwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung der Enteisenung[2]). — Die dem Vortrag entnommenen wichtigsten Punkte sind folgende. Grundwasser und Quellwasser sind nur durch hydrologische Erscheinungsform unterschieden. Das Dasein von Grundwasserströmen ist von der geotektonischen Beschaffenheit des Untergrundes abhängig, unter günstigen Bedingungen ist die Menge des im Untergrunde fliefsenden Wassers viel gröfser, als man meist vermuthet. Es ist daher die Wahrscheinlichkeit, die gröfsten in der norddeutschen Tiefebene liegenden Städte mit Grundwasser zu versorgen, sehr grofs. Die Methodik und Systematik in der Aufsuchung und in der Untersuchung auf Menge und Ausdauer der Grundwasserströme sind wissenschaftlich streng begründet und haben sich praktisch auch bewährt. Der Erfolg bei der Fassungsart des Grundwassers ist von der zweckmäfsigsten Anpassung an die natürlichen hydrologischen Verhältnisse abhängig. Im Allgemeinen ist die Versorgung durch Grundwasser bedeutend billiger, als die durch Oberflächenwasser mit Filtrirung. Wasser, welches im Bereiche gut filtrirender Bodenschichten in genügender Tiefe dem Untergrunde entnommen ist, ist stets keimfrei und hierdurch, sowie durch seine gleichmäfsige Temperatur dem best

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 254—255. — [2]) Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Ges. 29, 8—55; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 139—140.

filtrirten Oberflächenwasser vorzuziehen. Eisen, welches neben Schwefelwasserstoff oft Geschmack und Aussehen des Grundwassers beeinflufst, kann entfernt werden mittelst Lüftung oder mittelst Chemikalien. *Tr.*

Benno Kohlmann. Zur Frage der Reinigung von Sielwässern mit Kalk[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs, wenn man bei der Verwendung von Kalk als Klärmittel von Sielwässern manche Enttäuschung erfährt, dies einerseits daran liegt, dafs man zu hohe Anforderungen zuweilen an die Klärsysteme stellt, andererseits auch vielfach daran, dafs man den Kalk nicht ganz sachgemäfs verwendet. Man wird z. B. zu einem unbefriedigenden Ergebnifs gelangen, wenn man von einem Klärverfahren verlangt, dasselbe solle Geruch und Schlamm beseitigen, alle fäulnifsartigen Stoffe zerstören und schliefslich auch noch alle im Wasser enthaltenen Bacterien abtödten. Sieht man von dem letzteren Punkte ab und berücksichtigt, dafs eine Abtödtung der Bacterien oder eine Verminderung derselben nicht nur durch Licht und Sauerstoff, sondern auch durch Wasserpflanzen bewirkt wird, so gewinnt die ganze Reinigungsfrage sehr an Einfachheit. Um vor Allem den Geruch in den Sielwässern zu beseitigen, ist es nothwendig, den Kalk in Form von Kalkwasser zu verwenden; gesättigtes Kalkwasser wird in Folge dessen entschieden günstiger wirken als Kalkmilch. *Tr.*

U. Antony u. J. Benelli. Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchflossen haben[2]). — Die in Lösung verbleibende Menge Blei ist nicht immer proportional dem Grade der Corrosion der Röhren. So bewirkt beispielsweise die Kohlensäure die stärkste Corrosion, während am wenigsten Blei in Lösung geht. Auch Sulfate und Chloride begünstigen die Corrosion der Röhren, vermindern aber die Löslichkeit des Bleies im Wasser. *Brt.*

U. Antony u. T. Benelli. Untersuchungen über Trinkwässer, welche Bleiröhren durchflossen haben[3]). — Es wird über Versuche berichtet, bei welchen erforscht wurde, wie viel Blei ein Wasser, das Calciumdicarbonat und Gyps enthält, bei Contact mit Bleiröhren in Lösung enthalten kann, und zwar in Abwesenheit von Luft, nach dem Lüften, bei fortgesetztem Lüften und bei letzterem in Gegenwart von Kohlensäure. Es sei auf die Ergebnisse verwiesen. *Brt.*

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 3, 183—186. — [2]) Gazz. chim. ital. 1896, II, S. 97—107. — [3]) Daselbst, S. 353—362.

G. Papasogli. Ueber Kalkinkrustationen, welche von den Wässern in gufseisernen Leitungen gebildet werden [1]. — Der Verfasser hat beobachtet, dafs dasselbe Wasser in gufseisernen Röhren stärkere Inkrustationen giebt als in thönernen. Als Ursache hierfür sieht er den Umstand an, dafs das gröfsere Wärmeleitungsvermögen der gufseisernen Röhren und die dadurch herbeigeführte höhere Erwärmung des Wassers die Abspaltung der Kohlensäure aus dem doppeltkohlensauren Kalk erleichtert und die gröfsere Porosität der Wände ein Ansetzen des Sedimentes befördert. Verstopfte Rohre reinigt er durch Salzsäure.
v. Lb.

W. Spring. Sur le rôle des composés ferriques et de matières humaniques dans le phénomène de la coloration des eaux et sur l'élimination de ces substances sous l'influence de la lumière polaire [2]. — Ausgehend von der Theorie, dafs die Farbe der Gewässer von der Suspension feiner Theilchen in Verbindung mit der blauen Eigenfarbe des Wassers herrührt, giebt der Verfasser zu, dafs auch Ferrisalze und Huminsubstanzen in vielen Fällen färbend wirken, dann aber immer eine dunkle, stumpfe Farbe hervorrufen. An der Hand eines reichen Materials weist er dann nach, dafs die Ferrisalze mit den Huminsubstanzen in Wechselwirkung stehen. Die letzteren reduciren im Sonnenlicht die Ferrisalze zu Ferrosalzen, indem sie sich selbst dabei zu Säuren oxydiren, die dann als unlösliche Salze der Erdalkalimetalle ausfallen. *v. Lb.*

W. Spring. Ueber die Temperatur, bei welcher die Convectionsströme die Undurchsichtigkeit einer Wassersäule von gegebener Länge herbeizuführen beginnen [3]. — Nach einer früheren Arbeit des Verfassers vermögen Convectionsströme, wie sie durch Temperaturverschiedenheit in einer Flüssigkeit entstehen, eine durchsichtige Flüssigkeit undurchsichtig zu machen. Da sie dann gleichzeitig mehr Licht reflectiren, erscheinen sie heller als beim Temperaturgleichgewicht. Ob durch Temperaturschwankungen, wie sie natürlich durch wechselnde Belichtung oder Beschattung stattfinden, solche Convectionsströme erzeugt werden, war der Zweck folgenden Versuches. Ein Glasrohr von 26 m Länge wurde mit Wasser von 20° gefüllt und in einen Raum von 4° gebracht, eine senkrecht angeschmolzene Röhre stellte

[1] Chem. Centr. **68**, I, 444; L'Orosi, **19**, 367—373. — [2] Belg. Acad. Bull. [3] **34**, 378. — [3] Chem. Centr. **67**, II, 76; Belg. Acad. Bull. **31**, 256—260.

durch ihre Niveauschwankungen, die für 1° C. 33 mm betrugen, ein sehr empfindliches Thermometer dar. Das Wasser in der 26 m-Röhre blieb, so lange die Temperatur noch 0,57° höher war als die der Umgebung, undurchsichtig. Vollständige Durchsichtigkeit trat erst beim Temperaturgleichgewicht ein. Es genügen demnach geringe Schwankungen in den Temperaturen, um bei natürlichen Wässern grofse Effecte zu bewirken. *Mr.*

G. Romijn. Ueber die chemische Untersuchung von Trinkwasser [1]). — Um die Menge gewisser schädlicher oder unerwünschter Verunreinigungen des Trinkwassers, von denen die Brauchbarkeit eines Trinkwassers abhängt, rasch und wohlfeil ermitteln zu können, schlägt Verfasser vor, dafs man mit einer der Maximalmenge des verunreinigenden Stoffes äquivalenten Menge des zur Prüfung benutzten Reagens sich überzeugt, ob Reagens oder Verunreinigung im Ueberschufs vorhanden sind. So läfst sich beispielsweise Chlor wie folgt prüfen: 200 ccm Wasser werden mit vier Tropfen Chromatlösung (1 : 10) und dann nach dem Umschütteln mit 5 ccm einer 5,75 g $AgNO_3$ im Liter enthaltenden Lösung versetzt. Bleibt die Flüssigkeit roth, so ist das $AgNO_3$ im Ueberschufs, ist der Niederschlag weifs, so ist Chlor überschüssig. *Tr.*

A. Röfsing. Ueber die Anwendbarkeit des kohlensauren Ammoniums in der Wasseranalyse [2]). — Verfasser folgert aus seinen Untersuchungen, dafs die Fehler, welche bei Anwendung von festem Ammoniumcarbonat zur Ueberführung saurer Sulfate in neutrale entstehen können, nur gering sind, so dafs sie für die Wasseranalyse vernachlässigt werden können. Die Anwendung des festen Carbonats statt kohlensäurehaltigen Wassers zur Behandlung des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Glührückstandes erachtet er nicht für rathsam. *Brt.*

J. König. Die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und des Eisens im Wasser [3]). — Die durch einen bestimmten Gehalt eines Wassers an den genannten drei Bestandtheilen durch die vorschriftsmäfsigen Reagentien hervorgerufenen Farbentöne sind von einem Maler festgelegt und lithographisch vervielfältigt worden und ist aus je sechs, einem verschiedenen Gehalt entsprechenden Farbentönen eine Farbenscala

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**, 118—122; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 1170. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 359—369. — [3]) Chemikerzeit. **21**, 599—601.

hergestellt, welche bleibend zum Vergleich bei den colorimetrischen Bestimmungen dienen kann. Das Colorimeter mit den Farbenstreifen ist um eine Axe drehbar; seitlich ist ein Schirm angebracht, in welchen ein Cylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt wird. Als Cylinder sind die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben. In die Cylinder giebt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebenen Mengen Reagentien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Cylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Wenn der Cylinder mit der Flüssigkeit in den Seitenschirm gesetzt ist, stellt man durch Drehen des Colorimeters den Farbenton der Flüssigkeit auf den am besten stimmenden Farbenstreifen ein, indem man den Apparat in annähernd gleicher Höhe mit dem Auge aufstellt, seitwärts vor dasselbe tritt und die Farbentöne bei auffallendem zerstreutem Lichte vergleicht und zwar so, dafs im Cylinder keine oder wenig Spiegelung auftritt. Der jedem Farbenstreifen entsprechende Gehalt pro 100 ccm Flüssigkeit ist über dem Farbenstreifen auf der Oberfläche des Colorimeters angegeben; durch Multiplication der angegebenen Zahl mit 10 erhält man den Gehalt für 1 Liter. Liegt der Farbenton der Flüssigkeit zwischen zwei Farbenstufen des Colorimeters, so nimmt man den zwischenliegenden mittleren Werth oder stellt durch Verdünnen mit $^1/_4$ oder $^1/_2$ etc. reinem destillirtem Wasser genauer auf einen Farbenstreifen ein. Die Verdünnung um die Hälfte mufs auch erfolgen, wenn der in der Flüssigkeit hervorgerufene Farbenton stärker ist und höher liegt, als die Farbentöne auf dem Colorimeter reichen. Geht der Farbenton auch dann noch über den höchsten des Colorimeters hinaus, so empfiehlt sich wenigstens für Ammoniak und Eisen die quantitative Bestimmung. Es empfiehlt sich, dafs jeder Beobachter durch einmalige Herstellung der Titerflüssigkeit und einmalige Hervorrufung der Farbentöne in derselben für die unten angegebenen Mengen die Scala für sein Auge und die räumlichen Verhältnisse nachprüft. 1. *Die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.* 3,147 g reines, fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden in 1 Liter Wasser gelöst und von dieser Lösung 500 ccm zu 1 Liter verdünnt, so dafs 1 ccm = 0,05 mg Ammoniak entspricht. Hiervon sind für Festlegung der Farbentöne für das Colorimeter folgende sechs verschiedene Concentrationen verwendet und in folgender Weise mit Nefsler's Reagens behandelt worden:

Farbenton	Salmiaklösung auf je 100 ccm mit destillirtem Wasser verdünnt	Gehalt an Ammoniak in 100 ccm	Zusatz von 1 ccm Natronlauge (1 : 2) und Nefsler's Reagens
1	1 ccm	0,05 mg	
2	2 „	0,10 „	1,0 ccm
3	5 „	0,25 „	
4	10 „	0,50 „	1,5 „
5	15 „	0,75 „	2,0 „
6	20 „	1,00 „	

300 ccm des untersuchenden Wassers werden in einen verschliefsbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung (2,7 Thle. reiner krystallisirter, ammoniakfreier Soda in 5 Thln. Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1:2) versetzt, durchgeschüttelt und nach dem Absetzen oder, falls hierbei die Flüssigkeit nicht klar wird, nach dem Filtriren werden 100 ccm der klaren Flüssigkeit in den Hehner'schen Cylinder gegeben und nach Zusatz von 1 bezw. 2 ccm Nefsler's Reagens mit dem Colorimeter geprüft. 2. *Colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure.* 0,406 g reines, trockenes Silbernitrit werden in heifsem Wasser gelöst, durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt, die Flüssigkeit mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt, durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Von der klar überstehenden Flüssigkeit werden 100 ccm abpipettirt, zu 1 Liter verdünnt und diese Lösung nach dem Durchmischen zu den Versuchen verwendet. 1 ccm = 0,01 mg salpetrige Säure. Hiervon wurde für die Festlegung der Farbentöne des Colorimeters verwendet und mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure (1:3) wie folgt behandelt:

Farbenton	Nitritlösung auf je 100 ccm mit destillirt. Wasser verdünnt	Gehalt an salpetriger Saure	Zusatz von		Dauer der Beobachtung
			Zinkjodidstärkelösung	Schwefelsäure (1 : 3)	
1	1,5	0,015	2 ccm	3 ccm	bis zu 5—6 Min.
2	2,5	0,025	2 „	3 „	„ „ 2—3 „
3	5,0	0,050	3 „	2 „	„ „ 2 „
4	10,0	0,100	3 „	1 „	„ „ 2 „
5	15,0	0,150	3 „	1 „	„ „ 1 „
6	20,0	0,200	3 „	1 „	„ „ 1 „

Die Stärke des Farbentones hängt ganz von der Zeit der Beobachtung ab; bei den Farbentönen 2 bis 6 wird der Farbenton um so blauer und dunkler, je länger man stehen läfst. Bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Wasser bringt man 100 ccm desselben in den Cylinder, setzt 3 ccm der Zinkjodidstärkelösung, sowie 1 ccm Schwefelsäure zu und beobachtet die Färbung; tritt sofort starke Blaufärbung auf, so ist entsprechend zu verdünnen. Die Prüfung mufs bei Abschlufs des directen Sonnenlichtes vorgenommen werden. Organische Stoffe wirken nur in grofser Menge nachtheilig. Trübe aussehende oder gefärbte Wässer werden durch Zusatz von 3 ccm Sodalösung (1 : 3), 0,5 ccm Natronlauge (1 : 2) und einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10) zunächst geklärt. 3. *Colorimetrische Bestimmung des Eisens.* Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von Eisenalaun oder Kaliumferrisulfat [$Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O$], die in 1 ccm = 0,1 mg Eisen enthält. Hiervon verwendet man:

Farbenton	Eisenalaunlösung zu je 100 ccm mit Wasser verdünnt	Gehalt pro 100 ccm			Zusatz
		Eisen	Eisenoxydul	Eisenoxyd	
1	1,0 ccm	0,1 mg	0,129 mg	0,143 mg	2 bis 3 ccm Rhodanammoniumlösung (1 : 10) u. 1 ccm concentrirte Salzsäure
2	2,0 „	0,2 „	0,258 „	0,285 „	
3	4,0 „	0,4 „	0,514 „	0,571 „	
4	6,0 „	0,6 „	0,779 „	0,857 „	
5	9,0 „	0,9 „	1,157 „	1,286 „	
6	15,0 „	1,5 „	1,928 „	2,143 „	

200 oder 500 ccm Wasser werden mit einigen Körnchen Kaliumchlorat und 2 ccm concentrirter eisenfreier Salzsäure von 1,10 spec. Gew. in einer eisenfreien Porcellanschale einige Zeit, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist, gekocht, unter Bedecken der Schale und Abhalten des Luftstaubes erkalten gelassen, dann je nach dem Eisengehalt des Wassers verdünnt und in 100 ccm die Bestimmung ausgeführt. *Hf.*

E. Fricke. Zur Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser[1]). — Es wird vorgeschlagen, der zur Titerstellung der Permanganatlösung dienenden *Oxalsäurelösung* 1 Proc. Borsäure zur Conservirung zuzusetzen. *Brt.*

[1]) Chemikerzeit. 21, 243.

A. Reichard. Zur Beurtheilung eines Wassers als Kesselspeisewasser[1]). — Ein Wasser, welches nur wenig Calcium, Magnesium und Sulfat enthielt, hat beim Gebrauche zur Kesselspeisung einen Kesselstein von unliebsamen Eigenschaften abgesetzt, welcher viel kieselsaures Calcium enthielt. Das Wasser enthielt 2,6 : 100000 Thln. Kieselsäure neben 2,35 Thln. als Chlormetalle gewogenen Alkalien. Man darf daher bei der Untersuchung von Wasser zur Kesselspeisung die Prüfung auf Kieselsäure nicht unterlassen, zumal wenn nur wenig Erdalkalien und Sulfate zugegen sind. *Brt.*

G. Carrara. Ueber die chemische Analyse des Mineralwassers von San Omobono im Thale Imagna[2]). — Es wird die Zusammensetzung des Wassers dieser kalten Schwefelquelle mitgetheilt, welche in der Gemeinde Mazzoleni, 23 km von Bergamo, entspringt. *Brt.*

A. E. Robinson u. Ch. F. Mabery. Zusammensetzung gewisser Mineralwässer von Nordwest-Pennsylvania[3]). — Es werden Analysen von Mineralwässern von Conneautville mitgetheilt. Ein aus gröfserer Tiefe durch Bohrung erhaltenes Wasser enthielt u. A. in 100000 Theilen 216,6 Thle. *Chlorammonium*, 80,3 Thle. Chlorlithium, 245,7 Thle. Bromkalium, 2,96 Thle. Jodkalium und 163,5 Thle. kohlensaures Eisenoxydul. Aufserdem waren grofse Mengen von Chlorkalium (755,6 Thle.), Chlornatrium (14430,0 Thle.), Chlormagnesium (3096,0 Thle.), Chlorcalcium (11880,0 Thle.) und Chloraluminium (31,1 Thle.) zugegen. Die Dichte des Wassers war 1,205 bei 15° C. Der Totalrückstand betrug 30536 Thle. pro 100000. Cäsium und Rubidium waren nicht nachzuweisen. *Brt.*

G. Felician. Analyse des „acqua acetosa" von Rom [Ponte Molle][4]). — Es wird die Zusammensetzung des Wassers dieses Säuerlings mitgetheilt. Das Wasser enthält ziemlich viel Lithium. *Brt.*

B. A. Burrell. Analyse des Wassers der Tropfquelle zu Knaresborough in Yorkshire[5]). — In 1 Liter Wasser wurden gefunden:

CO_2	0,1614 g	Mg	0,0491 g
SiO_2	0,0107 „	Na	0,0156 „
SO_4	1,3524 „	K	0,0035 „
Cl	0,0270 „	NH_3	0,00002 „
Fe	0,0011 „	Al	Spur
Mn	0,0006 „	P_2O_5	„
Ca	0,6330 „	HNO_2	nicht vorhanden
Sr	0,0046 „	HNO_3	„ „

[1]) Chemikerzeit. 21, 65. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 559—572. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 915—918. — [4]) Gazz. chim. ital. 26, I, 281—289. — [5]) Chem. Soc. J. 69 u. 70, 536—539.

In 1 Gallone Wasser waren enthalten in Cubikfufs (bei 15,5° und 760 mm Druck): 4,74 Kohlendioxyd, 1,29 Sauerstoff und 5,02 Stickstoff. *Sd.*

Berthelot. Observations sur la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent[1]). — Der Verfasser hat die Menge des entwickelten Sauerstoffs bei der Reaction von Silberoxyd auf Wasserstoffsuperoxyd unter sehr verschiedenen Bedingungen gemessen und hat gefunden, dafs auch *durch ungenügende Mengen Silberoxyd*, gleichviel ob dasselbe durch Mischen von Silbernitratlösung mit Kalilauge, letztere in der berechneten Menge oder auch im Ueberschufs, vorher dargestellt und das Wasserstoffsuperoxyd in diese Mischung eingebracht wurde, oder ob ein Gemisch von Silbernitratlösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Kalilauge, letztere auch in berechneter Menge oder im Ueberschusse, eingegossen wurde, doch aller disponibler Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds in Freiheit gesetzt wird. Diese Verhältnisse liegen immer so, wenn nur nicht ein Ueberschufs von Silberoxyd angewendet wird, also auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Silbernitrat, aber der berechneten Menge Kalilauge. Wird dagegen ein *Ueberschufs* von Silberoxyd verwendet, so ist die entwickelte Sauerstoffmenge bedeutend gröfser, als der angewendeten Menge des Wasserstoffsuperoxyds entspricht, namentlich bei grofsem Ueberschufs an Alkali. Dieses Mehr an Sauerstoff stammt vielleicht aus einer directen Zersetzung des Silberoxyds oder einer Abgabe von Sauerstoff aus dem gebildeten Silbersesquioxyd. Dies entsteht nach der Gleichung: $3 H_2O_2 + 3 Ag_2O = 3 H_2O + 3 O + Ag_4O_3 + Ag_2$, namentlich beim Eintragen der Mischung $AgNO_3 + H_2O_2$ in die Kalilauge, da hierbei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird. Es empfiehlt sich deshalb, bei quantitativen Bestimmungen des Gehaltes einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd möglichst wenig Silberoxyd anzuwenden und zwar am besten dasselbe erst vorher durch Mischen von Silbernitratlösung mit Kalilauge zu bereiten. *Ltm.*

Berthelot. Décomposition de l'eau oxygenée par l'oxyde d'argent ammoniacal[2]). — Ganz anders sind die Verhältnisse, wenn an Stelle des durch Kalilauge gefällten Silberoxyds durch Behandeln einer Silbernitratlösung mit Ammoniak in geringer Menge oder im Ueberschusse gewonnenes verwendet wird. Beim Eintragen von Wasserstoffsuperoxyd in dieses Gemisch bildet sich kein Silbersesquioxyd, es wird krystallisirtes Silber und zwar

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 217—222. — [2]) Daselbst, S. 223—343.

an Gewicht 1/2 bis 2/3 des angewandten Silberoxyds, ja sogar bis 94 Proc. ausgeschieden, und bedeutend mehr Sauerstoff entwickelt, als der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entspricht, nur ein kleiner Theil des Sauerstoffs bleibt in der Flüssigkeit. Es entwickelt sich nie Stickstoff oder ein Stickoxyd. Bei Anwendung einer geringen Menge der obigen Silberoxydflüssigkeit wird aber die Reaction sehr träge und endet meist nach Entwickelung alles Sauerstoffs aus dem Wasserstoffsuperoxyd; ja bei sehr geringen Mengen Silberoxydlösung sogar noch eher; hierbei werden auch nur sehr geringe Mengen Silber ausgeschieden. *Ltm.*

Fluor.

H. Moissan et J. Dewar. Sur la liquéfaction du fluor[1]). — Die Verfasser leiteten das aus KF, gelöst in Flufssäure, durch Elektrolyse gewonnene Fluor durch eine mit Kohlensäure und Aether gekühlte Platinschlange und dann zur Befreiung von anhaftendem HF durch zwei mit NaF gefüllte Platinröhren. Von da wird es durch ein weites Platinrohr in einen Glascylinder geführt und entweicht theilweise durch ein engeres Platinröhrchen, welches innerhalb der weiteren Zufuhrröhre conaxial mit dieser angebracht ist. Der Glascylinder wurde mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Bei ruhigem Sieden bewirkte die Abkühlung nur, dafs das Fluor das Glas nicht angriff. Um die zur Verflüssigung des Fluors nöthige Abkühlung zu erreichen, mufste man den Sauerstoff im luftverdünnten Raume, also lebhafter sieden lassen. Dann füllte sich das Glasrohr mit einer hellgelben Flüssigkeit, welche beim Herausnehmen aus dem Kühlgefäfs lebhaft siedet. Silicium, Kohlenstoff, Bor, Schwefel, Phosphor, Eisen werden, wenn sie zuvor in siedendem Sauerstoff gekühlt sind, in Fluor nicht glühend, Jod wird aus KJ nicht mehr verdrängt. Benzol und Terpentinöl verbrennen aber mit Fluor gemengt mit heller Flamme. Beim Einleiten von Fluor in flüssigen Sauerstoff entsteht ein weifser Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren bald explodirt. *v. Lb.*

H. Moissan et J. Dewar. Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor[2]). — Da das Fluor sich beim Sieden von Sauerstoff unter 325 mm Druck gerade verflüssigt, wird für Fluor der Siedepunkt von — 187° angenommen. Es wird bei — 210°

[1]) Compt. rend. 124, 1202—1205. — [2]) Daselbst 125, 505—511; Bull. soc. chim. [3] 17, 929—934.

noch nicht fest. Das specifische Gewicht wurde durch Eintauchen von Körpern mit bekanntem specifischem Gewicht, welche auf — 200° abgekühlt waren, damit sie nicht verbrannten, als 1,14 ermittelt. Die Volumenverminderung bei einer Abkühlung von — 187 auf — 210° betrug $^1/_{14}$. Das Spectrum zeigt keine Absorptionsstreifen. Das Fluor ist unmagnetisch. Mit flüssiger Luft und Sauerstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar. Bei — 210° wirkt es auf trockenen Sauerstoff, Wasser und Quecksilber nicht ein, während Terpentinöl mit Feuererscheinung verbrennt. Der früher erwähnte explosive Körper scheint ein Hydrat des Fluors zu sein. *v. Lb.*

A. H. Allen. Zur Darstellung kleinerer Mengen reiner Fluorwasserstoffsäure zum Aufschliefsen von Silicaten [1]). — Man giefst in einen grofsen Platintiegel ein Gemisch von gleichen Theilen Flufssäure und starker Schwefelsäure, setzt dann in den grofsen Tiegel einen kleineren und deckt das ganze mit einem schalenförmigen Platindeckel zu. Wenn man diesen Deckel voll Wasser giefst und auf einem Asbestteller den Tiegel erwärmt, so destillirt die Fluorwasserstoffsäure von dem äufseren Tiegel in den inneren. Den Aufschlufs kann man damit gleich verbinden, wenn man den inneren Tiegel mit dem Silicat und etwas Schwefelsäure beschickt und die Operation mehrmals wiederholt. *v. Lb.*

Julius Zellner. Ueber die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure [2]). — Man kann die Fluorwasserstoffsäure mit Hülfe von Kalilauge und Phenolphtaleïn direct titrimetrisch bestimmen, wenn man zu der Säure einen ziemlichen Ueberschufs von Alkali zusetzt, kurze Zeit aufkocht und heifs zurücktitrirt. Titrirt man in der Kälte, so erhält man zu niedrige Resultate. Das Abwägen der Flufssäure kann man zweckmäfsig in einem cylindrischen Hartgummigefäfs, das am Boden einen Ansatz mit Paragummischlauch, der durch einen Quetschhahn abzuschliefsen ist, enthält, ausgeführt werden. Zum genauen Abmessen bestimmter Volumina von Flufssäure wurde ein Apparat von folgender Construction verwendet: Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Bürette, welche durch einen Gummischlauch mit einem Glasröhrchen verbunden ist; dieses letztere ragt durch einen Gummipfropfen in das Innere des mit drei Ansätzen versehenen Gefäfses *G*; der abwärtsgehende Ansatz wird durch ein Stückchen Gummischlauch sammt Quetschhahn (2), der andere durch einen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 388. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 749—754.

Gummipfropfen verschlossen, dem ein kleines Stück Hartgummirohr eingepafst ist; an diesem letzteren ist ein starkwandiger Gasschlauch befestigt, der andererseits an das Hartgummigefäfs H in gleicher Weise durch ein Hartgummiröhrchen sammt Gummipfropfen angeschlossen ist. Das Gefäfs hat aufserdem noch zwei Oeffnungen, an die eine wird ein Kautschukschlauch mit einem in eine feine Spitze endigenden Hartgummiröhrchen angesteckt, an den anderen Ansatz schliefst sich ein dickwandiger Gasschlauch, ebenfalls mit Klemme (3) versehen, in welchen ein Hartgummitrichter T eingesteckt wird. Man arbeitet mit diesem Apparate, indem man die Bürette mit Wasser füllt (bis A) und durch Oeffnen des dieselbe abschliefsenden Quetschhahnes das Ausflufsröhrchen mit Wasser füllt (bis D), dann schliefst man den Hahn und läfst durch Hahn 2 das überschüssige Wasser ablaufen. Nun giefst man durch den Trichter T, der höher als der seitliche Ansatz E an dem Hartgummigefäfs H und niedriger als die obere Oeffnung F dieses Gefäfses befestigt sein mufs, die abzumessende Säure, bis das Gefäfs H gefüllt ist und die Säure daher nicht mehr im Trichter sinkt, giefst den Trichter aus, so dafs die Säure bis E ausfliefsen kann, schliefst die Hähne 2 und 3 und füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit Wasser. Nachdem der Apparat so gefüllt ist, verfährt man zur Abmessung der Säure wie folgt: Man öffnet den Hahn (1) der Bürette, ein gewisses Quantum Wasser (a) wird in das Gefäfs (G) fliefsen und der Meniscus an einem bestimmten Punkte B stehen bleiben, wenn der Apparat gut abgedichtet ist. Nun läfst man durch Oeffnen des Hahnes (4) am unteren Ansatze des Hartgummigefäfses H die Flufssäure ausfliefsen, während welcher Zeit das Wasser aus der Bürette ebenfalls abfliefst, bis man den Hahn (4) wieder schliefst; der Meniscus in der Bürette bleibt dann wieder an einem bestimmten Theilstriche C stehen, das Volum von B bis C sei b. Die Berechnung des ausgeflossenen Säurequantums ist folgende: Man bestimmt den Rauminhalt des Gefäfses G und der Verbindung mit H bis zum Niveau $E = v$ und mifst die Höhe AD der Bürette und die Höhe, welche 1 cm der Scala einnimmt, ein für alle Mal. Ist der Barometerstand in Wasser ausgedrückt B, h_1 die Höhe DB, h_2 die Entfernung CD und x die Menge der abgeflossenen Säure, so mufs die Gleichung bestehen:

$$(v - a)(B + h_1) = (v + x - a - b)(B + h_2)$$

oder

$$x = b + \frac{(v - a)(h_1 - h_2)}{B + h_2}.$$

Hierbei mufs die Temperatur während des Versuches constant sein. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurden Hartgummipyknometer verwendet, welche des leichteren Austrocknens wegen zweckmäfsig einen abschraubbaren Boden haben; bei mindergradiger Flufssäure kann man sich auch eines Senkkörpers bedienen, dessen metallener Kern mit einer dicken Schicht von Hartpech überzogen ist. *Hf.*

J. M. van Bemmelen. Die Bestimmung des Fluors [1]. — Um das Fluor in *fossilen Knochen* zu bestimmen, wurde die Methode von Carnot [2] befolgt. Der dazu benutzte Apparat wurde beschrieben. Die Knochen wurden vor der Analyse calcinirt. Das Verfahren giebt genaue Resultate. *Brt.*

W. Mills. Gewinnung von Fluoriden. D. R.-P. Nr. 94 849 [3]. — Nach der Gleichung $(NH_4)_2SO_4 + CaF_2 = CaSO_4 + 2NH_4F$ wird Ammoniumfluorid durch Sublimation bei 350° aus einer Retorte aus Gufseisen, welche mit Gyps ausgekleidet ist und die einen bleiernen Helm trägt, welcher stark gekühlt wird, ausgefällt. Solche Metallsalze, welche mit Ammoniak nicht gefällt werden, werden in wässeriger Lösung mit Ammoniak und dann erst mit Flufssäure versetzt. Zu der Lösung der anderen Metalle wird NH_4F fest oder in Lösung zugesetzt. *v. Lb.*

W. Mills. Darstellung von Metallfluoriden [4]. — Die Fluoride von Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Magnesium, Zink etc. oder Doppelfluoride dieser Metalle werden durch Einwirkung von Fluorammon oder Fluorwasserstoff und Ammoniak auf das entsprechende Chlorid oder Sulfat erhalten. Die Reaction verläuft gemäfs der Gleichung: $NaCl + NH_3 + HFl = NH_4Cl + NaFl$. Das angewendete Fluorammon wird durch Erhitzen eines Gemisches von gepulvertem Ammoniumsulfat und Flufsspath auf 350° in einer Sublimirretorte dargestellt. *Tr.*

Chlor, Brom.

Ralph S. Swinton. Quantitative Trennung der Halogene [5]. — Zur Bestimmung des *Jods* in einer Mischung von Halogensalzen löst man eine ungefähr 0,2 g Jod enthaltende Menge Substanz im Scheidetrichter in 10 ccm Wasser, setzt langsam 10 ccm reine Schwefelsäure hinzu und kühlt den Scheidetrichter durch Ueber-

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 15, 87—89. — [2] JB. f. 1893, S. 2051. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 739. — [4] Chemikerzeit. 21, 248; Engl. Pat. Nr. 20377. — [5] Pharm. J. 57, 562—564.

fliefsenlassen von kaltem Wasser ab. Darauf schüttelt man zunächst kräftig mit 5 ccm geschmolzenem 90 proc. Phenol und dann mit 20 ccm gesättigtem Bromwasser. Dabei wird das Jod durch das Brom verdrängt, während der Ueberschufs des letzteren sich mit dem Phenol zu Tribromphenol verbindet. Das freigewordene Jod wird mit jedesmal 10 ccm Chloroform ausgewaschen, bis dasselbe farblos bleibt, wozu in der Regel zwei Waschungen genügen. Die Salzlösung wird abermals mit Phenol und Bromwasser behandelt, so lange noch Jod frei wird. Die gemischten Chloroformlösungen werden mit einer Schicht Wasser bedeckt und das Jod wird mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung titrirt. Zur Bestimmung des Broms bei Gegenwart von nur Chloriden werden 0,2 bis 0,3 g Salz in einem Scheidetrichter mit 10 ccm gelöst und mit 2 ccm einer abgekühlten Mischung von gleichen Volumtheilen Schwefelsäure und Wasser angesäuert. Darauf giebt man 20 ccm Chloroform und einen Ueberschufs gesättigter wässeriger Kaliumpermanganatlösung hinzu und schüttelt heftig. Das Chloroform löst das freie Brom; die Lösung giebt man in ein Stöpselglas mit 20 ccm alkoholischer Jodkaliumlösung, die Behandlung mit Chloroform wird wiederholt, bis dasselbe farblos abfliefst. Die durch das Brom in Freiheit gesetzte äquivalente Jodmenge wird mit Thiosulfatlösung titrirt. Man mufs bei dieser Methode unbedingt darauf achten, dafs 1. das Chloroform vor dem Permanganat zugesetzt wird, 2. ein Ueberschufs von Permanganat vorhanden ist, 3. man vor der Titration hinreichend mit Wasser verdünnt. Zur Bestimmung von Bromiden neben nur Jodiden oder von Jodiden, Bromiden und Chloriden neben einander dient folgendes Verfahren: Ungefähr 10 g Substanz werden in 250 ccm Wasser gelöst. In 10 ccm dieser Lösung bestimmt man in obiger Weise das Jod. Zur Brombestimmung werden andere 10 ccm der Lösung mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) in der vorher beschriebenen Weise angesäuert. Aus dieser Lösung entfernt man das Jod, indem man die theoretische Menge (= $^1/_5$ der zur vorhergehenden Bestimmung des Jods verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung) $^1/_2$-Normal-Permanganatlösung hinzugiebt und mit Chloroform auswäscht. Die Chloroformlösung giebt man wie oben bei der Bestimmung reiner Bromide in eine alkoholische Lösung von Jodkalium. Das im Rückstande befindliche Brom setzt man darauf durch einen Ueberschufs von gesättigter Kaliumpermanganatlösung gleichfalls unter den oben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln in Freiheit, wäscht mit Chloroform das Brom aus und giebt die Lösung zu der das freie Jod bereits enthalten-

den alkoholischen Jodkaliumlösung und titrirt die dem Gehalte an Jod + Brom entsprechende Jodmenge. Aus der Differenz der so und bei der Bestimmung des Jods allein verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung erhält man durch Multiplication mit 0,007 976 die in 10 ccm der Lösung vorhandene Brommenge. Zur Bestimmung des Chlors titrirt man 10 ccm der Lösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und berechnet aus der Differenz der so erhaltenen Menge Gesammthalogen und dem Gehalt an Jod + Brom den Gehalt an Chlor. *Bm.*

T. Gigli. Zur Bestimmung der Halogene [1]). — Um in Haloidsalzen Chlor, Brom und Jod neben einander zu bestimmen, fällt Verfasser zunächst die Totalmenge der Halogene mit Silbernitrat aus und wägt die gemischten Silberverbindungen, welche sodann im Chlorstrome in Chlorsilber verwandelt werden, das ebenfalls zu wägen ist. Andererseits wird das Jod durch Fällung mit Chlorpalladium und Wägen des Jodpalladiums bestimmt. Es liegen jetzt alle Daten zur Berechnung der beiden anderen Halogene vor. *Brt.*

P. A. E. Richards. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Salinenwässern [2]). — Solche Wässer enthalten gewöhnlich sehr wenig Brom und Jod dem Chlor gegenüber. Bei ihrer Analyse verfährt derselbe folgendermaßen: Zunächst wird das Totaläquivalent der Halogene durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bestimmt. Sodann bestimmt man das Jod nach Cook durch Behandlung des Wassers mit Essigsäure und Wasserstoffhyperoxyd, wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, vollständiges Waschen dieses Auszuges mit Wasser und Titriren mit $^1/_{10}$-Normallösung von Thiosulfat. In der jodfreien Flüssigkeit wird das Brom durch Zusatz von wenig überschüssigem Chlorwasser, wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, Waschen des letzteren und Titriren mit Thiosulfat nach Zusatz von etwas Jodkalium bestimmt. Nachdem so Jod und Brom bestimmt worden sind, läßt sich die Menge des Chlors berechnen. *Brt.*

Gustav Raumer. Die Chlordarstellung aus Salpetersäure und Salzsäure [3]). — Der Vortragende bespricht das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken D. R.-P. Nr. 78 348 und kommt zu dem Schlusse, daß dasselbe die Concurrenz der elektrolytischen Processe nicht aushalten kann. *v. Lb.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 719—720. — [2]) Chem. News 76, 293. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 391.

G. Lunge und Ed. Marmier. Untersuchung des Deacon-schen Chlordarstellungsverfahrens [1]). — Die Verfasser haben sich zur Aufgabe gemacht, zu ermitteln, von welchem Einfluſs die Zusammensetzung des Reactionsgemisches der Gase, der Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur auf den Proceſs ist. Zu dem Zwecke entwickeln sie Chlorwasserstoff aus Kochsalz und Schwefelsäure und mischen das Gas in einem ganz aus Glas gefertigten Gasometer, welcher mit Wasser gefüllt ist, auf dem eine 5 cm hohe Schicht von Schmieröl (spec. Gew. 0,910) schwimmt. Von da ging das Gemisch entweder durch eine Trockenflasche, wenn es gänzlich getrocknet werden sollte, oder durch zwei U-Röhren, deren erstere Glasperlen mit concentrirter Salzsäure, und deren zweite Glaswolle enthielt, und welche in kaltem Wasser standen, wenn das Gas feucht verwendet werden sollte. Dann trat es in den Zersetzer. Derselbe bestand aus einem Verbrennungsrohr, welches mit erbsengroſsen Ziegelsteinstückchen gefüllt war, die nach vorhergehender Reinigung mit Kupferchlorid getränkt und bei 150° getrocknet waren. An der Eintrittsstelle der Gase war das Rohr mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher auſser dem Gaszuleitungsrohr noch ein dünnes Röhrchen trug, welches bis an das andere Ende des Verbrennungsrohres reichte. Durch dieses Röhrchen, dessen eines Ende fest in Glaswolle gebettet ist, wird Luft, welche vorher durch Natronlauge und Schwefelsäure geht, angesaugt. Dies hat den Zweck, daſs die Zersetzungsgase verdünnt werden, und dadurch die Chloratbildung verhindert wird, ferner daſs das condensirte Wasser in die Absorptionsgefäſse übergetrieben wird, und zum Schlusse des Versuches die gesammte Gasmenge aus dem Zersetzer in den Absorptionsapparat geführt werden kann. Dieser enthält als Flüssigkeit Natronlauge, in welcher durch Titriren erst die Bleichsoda und dann das Gesammtchlor bestimmt wird. Eine Wasserluftpumpe dient als Aspirator. Die Zusammensetzung des Gemisches im Gasometer wird vor dem Versuch gasanalytisch bestimmt. Die Erhitzung erfolgt durch einen Verbrennungsofen, dessen Temperatur durch besondere Vorrichtungen innerhalb 10° genau festgelegt werden kann. Die Temperatur wird mit einem Platinrhodiumthermoelement in einem Parallelversuche ermittelt, wobei die Reactionswärme als zu vernachlässigen angesehen wird. Die Resultate der 178 Versuche lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen. Gleiche Volumina Sauerstoff, mit Chlorwasserstoff gemischt, geben

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 105—115.

bei Verdünnung mit Stickstoff die günstigste Ausbeute. Abwesenheit von Wasserdampf ist theoretisch günstig, aber für die Praxis ist das Trocknen der Gase durch Abkühlen auf 41° genügend. Die günstigste Temperatur ist 450 bis 460°. Ein Sinken der Temperatur unter 440° verschlechtert die Ausbeute bedeutend. *v. Lb.*

G. Lunge und Ed. Marmier. Untersuchungen über das Mond'sche Nickelverfahren zur Darstellung von Chlor [1]). — Obwohl das Verfahren nicht praktisch verwendet wird, haben es die Verfasser, wie früher das Deaconverfahren [2]), untersucht und finden für das Einleiten von Chlorwasserstoff 450 bis 500° die günstigste Temperatur, für das Einleiten von Luft 600 bis 650°. Letzteres dauert ungefähr viermal so lange. Das Sublimiren des Nickelchlorids und die rasche Abnutzung der Contactmasse sind unüberwindbare Hindernisse für die Einführung des Verfahrens in die Praxis. *v. Lb.*

T. T. Best, A. Kay und J. Brock. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure [3]). — Die beim Deaconprocefs sich der Zersetzung entziehende Salzsäure wird condensirt und dann von Neuem dem Verfahren unterworfen. *v. Lb.*

The Wallis Chlorine Syndicate limited in London. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhülfenahme von Schwefelsäure [4]). — Mit Bezugnahme auf ein früheres Patent [5]) wird eine Vorrichtung geschützt, welche die Regeneration der verwendeten Schwefelsäure dadurch erreicht, dafs das Reactionsgemisch im Zersetzer nach der Durchmischung beim Durchfliefsen eines Zellensystems eine Schwelle in starkem Strom übersteigt, um auf der anderen Seite derselben durch Heizschlangen bis zum Sieden erhitzt zu werden. Die Schwelle soll die Rückmischung der regenerirten Säure verhindern. *v. Lb.*

Friedrich Quincke [6]) setzt bei der Darstellung von Chlor aus Luft und Salzsäure der Luft eine gewisse Menge reinen Sauerstoffs zu. Er vermeidet dadurch sowohl die bei Ueberschufs an Luft eintretende starke Verdünnung des Chlors als auch das bei Verwendung von Sauerstoff allein in Folge der heftigen Reaction erfolgende Zusammenbacken der Contactsubstanz und erzielt eine

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 137—138. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Chem. Ind. 20, 237; Engl. Pat. Nr. 13446. — [4]) D. R.-P. Nr. 90736. — [5]) D. R.-P. Nr. 71095; JB. f. 1893, S. 302. — [6]) D. R.-P. Nr. 88002 vom 22. November 1895; Ber. 29, 730.

nahezu vollständige Zersetzung der Salzsäure bei niedriger Temperatur. *Ps.*

G. Griggi. Extemporäre Darstellung von Chlorwasser [1]). — Um sofort, ohne Anwendung von Apparaten, in der Kälte reines Chlorwasser herzustellen, läſst man Chlorcalcium und Bleisuperoxyd (Mennige) auf Oxalsäure wirken, nach folgender Formel:

$$2(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + PbO_2 + (CaCl_2 + 6H_2O)$$
$$= C_2O_4Ca + C_2O_4Pb + 12H_2O + 2Cl.$$

Mt.

Alexander Naumann und F. G. Mudford. Ueber die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle [2]). — Im Gegensatz zu Lorenz [3]) finden die Verfasser, daſs bei der Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf Kohle neben Chlorwasserstoff wesentlich Kohlendioxyd und nicht Kohlenoxyd, wie Lorenz fand, auftritt. Bei überschüssigem Wasserdampf kann auch Wasserstoff auftreten. Je nach der Temperatur, dem Verhältniſs von Chlor zu Wasserdampf und der Länge der glühenden Kohlenschicht kann secundär mehr oder weniger CO_2 zu CO reducirt werden. Da die Umsetzung unter Wärmeentwickelung stattfindet, so geht die einmal eingeleitete Reaction ohne Wärmezufuhr weiter. *Lt.*

G. C. Clayton [4]) schrieb über *Chlor als Desinficiens.* — Mit Hülfe bacteriologischer Prüfung wies Clayton nach, daſs Chlor sowohl als *Gas* wie als *Chlorkalk*, resp. in Form von *Natriumhypochlorit* gleich energisch desinficirend wirkt. Alle drei Substanzen haben einen groſsen Vortheil gegenüber Sublimat, Carbolsäure etc., indem Chlor Albumine auflöst [5]), anstatt sie zu fällen, wobei Bacterien durch Umhüllung der Einwirkung des Desinficiens entzogen werden können. Ein Vergleich von Natriumhypochlorit mit Sublimat und Phenol in Bezug auf die bacterientödtende Kraft ergab:

Natriumhypochlorit mit 2,5 Proc. „wirksamen Chlors“ sterilisirt in einer halben Stunde;
„ mit 5,0 Proc. „wirksamen Chlors“ sterilisirt in einer Minute;
Phenol in 5,0 proc. Lösung sterilisirt nicht;
Sublimat in 0,5 proc. Lösung sterilisirt in einer Minute. *Sm.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **38**, 131. — [2]) Ber. **30**, 347—354; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 197—198. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 74. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **15**, 320. — [5]) Eine *Natriumhypochlorit*lösung mit einem Gehalt von 1 Proc. „wirksamen Chlors“ löst Eiweiſs vollständig auf, und zwar unter Freiwerden von Chlor.

A. A. Jakowkin. Ueber die Dissociation des Chlorhydrats in wässeriger Lösung bei 0° [1]). — Es ist früher schon aus chemischen Gründen vermuthet worden, dafs das Chlorhydrat im Wasser sich in Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure zerlegt. Jakowkin versuchte, diese Annahme durch physikalische Messungen zu prüfen. Als beste Methode kam zunächst die Vertheilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff in Frage. Da Salzsäure und unterchlorige Säure von dem letzteren nicht aufgenommen werden, wie Jakowkin erwies, so läfst die Chlormenge im Tetrachlorkohlenstoff mit Benutzung des Vertheilungssatzes auf die im Wasser vorhandene Menge unzersetzten Chlors schliefsen. Die Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Chlorlösung bei 0° ist nun genau diejenige einer entsprechenden HCl-Lösung. Alles Chlorhydrat ist demnach dissociirt. In concentrirteren Chlorlösungen bleibt aber die Leitfähigkeit weit hinter derjenigen der Salzsäure zurück, das Chlorhydrat mufs daher zum Theil noch unzersetzt zugegen sein. Aus der Leitfähigkeit läfst sich ferner die Menge des vorhandenen freien Chlors berechnen; wird diese zu der im Tetrachlorkohlenstoff gefundenen in Beziehung gebracht, so ergiebt sich ein constanter Theilungscoëfficient, während das Verhältnifs der beiden absoluten Chlormengen natürlich mit der Concentration stark variirt. Aus den Vertheilungsversuchen ist ein Schlufs darauf möglich, ob die Dissociationsisotherme nach dem Schema:

$$Cl_2 + Aq = (\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + ClOH)Aq$$

oder nach dem Schema:

$$Cl_2 + Aq = (ClH + ClOH)Aq$$

anzusetzen ist. Der Versuch entscheidet durchaus für die erstere, der elektrolytischen Dissociation Rechnung tragende Gleichung. Aufser der schon erwähnten Bestätigung der Dissociationshypothese für das Chlorhydrat in HCl und ClOH und (wenn auch nur in sehr geringem Mafse) für das Bromhydrat in HBr und BrOH, führt Jakowkin als Resultate seiner Untersuchungen noch an: Die Dissociation des Chlors und des Broms erfolgt unter Wärmeabsorption, daher nimmt der Dissociationsgrad mit der Temperatur zu. Ein Zusatz von 0,5 bis 0,1 normalen HCl-Lösungen verhindert die Hydratisation des Chlors vollkommen, so dafs die Vertheilung dann der des reinen Chlors entspricht. Ein Zusatz von HCl befördert die Absorption von Chlor in Wasser durch die Bildung von HCl_3. *R.*

[1]) Ber. 30, 518—521.

Iyotibhushan Bhaduri. Notiz über die Zersetzung von Mercurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor [1]). — Während die Chloride und Chlorate der Alkalimetalle in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit nicht auf Quecksilber reagiren, wird letzteres durch überschüssiges freies Chlor in Mercurochlorid übergeführt. Hypochlorite erzeugen Mercurioxyd. Freies Chlor und ein Hypochlorit reagiren bisweilen unter Bildung freier unterchloriger Säure auf einander. Letztere giebt mit Quecksilber Mercurioxychlorid, welches in Wasser ebenso wenig löslich ist wie das Mercurochlorid. Behandelt man nun eine Lösung von Chloriden, Chloraten, freiem Chlor und Hypochlorit mit Quecksilber und filtrirt, so bleiben neben Quecksilber Mercurochlorid, Mercurioxyd und Mercurioxychlorid zurück. Dem Gemenge entzieht verdünnte Salzsäure das Mercurioxyd und -oxychlorid. Aus der dabei erhaltenen Menge Mercurichlorid ergiebt sich die Menge der *unterchlorigen Säure* und aus derjenigen des Mercurochlorids diejenige des freien Chlors. Um den Chlorgehalt des *Mercurochlorids* zu bestimmen, koche man 15 Minuten lang das letztere mit Alkalilauge, da diese in der Kälte nur unvollständig einwirkt, und titrire im angesäuerten und wieder neutralisirten Filtrate das Chlor mit Silberlösung. Mercurooxyd löst sich spurenweise in Wasser oder Natronlauge, namentlich in der Hitze. Es ist daher rathsam, nach dem Kochen des Mercurochlorids mit Alkalilauge erkalten zu lassen, bevor man abfiltrirt, da sonst beim späteren Ansäuern mit Salpetersäure eine kleine Menge von Chlor als Mercurochlorid niederfallen würde. *Brt.*

Harold Baily Dixon and Edward John Russell. Explosion of chlorine peroxide with carbonic oxide [2]). — Um die anläfslich früherer Experimente aufgestellte Behauptung, dafs die schwere Zersetzbarkeit des Sauerstoffmoleküls die Ursache sei, weshalb trockene Gemenge von Schwefelkohlenstoff oder Cyan mit Sauerstoff nicht gänzlich zu Kohlensäure verbrennen, sondern stets etwas Kohlenoxyd auch bei reichlichen Mengen von Sauerstoff im Ueberschufs unverbrannt lassen, sollte Kohlenoxyd mit Chlordioxyd im Ueberschufs gemengt, scharf getrocknet und durch den elektrischen Funken in einer Glasröhre zur Explosion gebracht werden, da man erwartete, dafs der Sauerstoff in statu nascendi vollständige Verbrennung bewirken würde. Doch die Verbrennung war auch hier unvollständig. *v. Lb.*

Karl Jung und Bernhard Steuer in Bielitz (Oesterreich).

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 407—411. — [2]) Chem. Soc. J. 7, 605—607.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Salzsäure aus Chlorcalciumlaugen[1]). — Die bei dem Ammoniaksodaverfahren abfallenden Chlorcalciumlaugen werden mit Kupfersulfat versetzt: $CaCl_2 + CuSO_4 = CaSO_4 + CuCl_2$. In die Kupferchloridlösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet: $CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl$, das entstandene Schwefelkupfer wird durch Liegen an der Luft oder Rösten wieder in Sulfat verwandelt und beginnt so den Kreislauf von neuem. Der nöthige Schwefelwasserstoff wird durch Glühen von Gyps mit Kohle erhalten: $CaSO_4 + C_2 = CaS + 2CO_2$, indem man das erhaltene CaS nach Chance-Claus behandelt. Die nöthigen maschinellen Einrichtungen werden beschrieben. *v. Lb.*

Giam B. Baldo[2]) schlägt bei der Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Elektrolyse von Meerwasser, Salzsoole und ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen folgende Verarbeitung der nicht bis zur völligen Erschöpfung elektrolysirten Anodenflüssigkeit vor. Man destillirt fractionirt, fängt aber nur das letzte Viertel des Destillats auf, das in Folge der Einwirkung der concentrirter gewordenen, bei der Elektrolyse gebildeten Schwefelsäure auf die noch vorhandenen Chloride verdünnte Salzsäure enthält. Der trockene Destillationsrückstand liefert bei Rothgluth Chlorwasserstoff, der durch concentrirte Baryumchloridlösung von mitgerissener Schwefelsäure befreit und dann in die vorher gewonnene Salzsäure geleitet wird. *Ps.*

Schwartz und Weishüt. Procédé de la production d'acide chlorhydrique ou de chlore et de chlorure de potassium au moyen de chlorure de calcium ou de chlorure de magnésium ou autres chlorures solubles[3]). — Man erhitzt 100 Thle. Baryumsulfat mit 20 bis 50 Thln. Kohle und ein wenig Sägespänen, 15 bis 20 Thln. Kalk und 40 bis 60 Thln. Chlorcalcium und extrahirt die Masse mit den Lösungen der Sulfate von Natrium, Kalium oder Magnesium, je nachdem, was man für lösliche Chloride gewinnen will. Das Natriumchlorid soll für den Solvayprocefs gewonnen werden. *v. Lb.*

H. Beckurts und G. Frerichs. Darstellung arsenfreier Salzsäure[4]). — Das Friese'sche Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure aus Kochsalz und roher Schwefelsäure und Waschen

---

[1]) D. R.-P. Nr. 91205; Monit. scientif. 11, 372. — [2]) D. R.-P. Nr. 87735 vom 11. Oct. 1895; Ber. 29, 730; Engl. Pat. Nr. 18406 von 1895; Zeitschr. Elektrochem. 2, 627. — [3]) Monit. scientif. 11, Br. 120; Franz. Pat. Nr. 261774. — [4]) Chemikerzeit. 21, I, Rep. 1; Apoth.-Zeitg. 11, 960.

mit siedendem Wasser ist unbrauchbar, weil wohl anfangs die Reaction $2 AsCl_3 + 3 H_2O = As_2O_3 + 6 HCl$ vor sich geht, sich aber allmählich das Wasser in 20 proc. Salzsäure verwandelt, die umgekehrt wieder das nicht flüchtige Arsentrioxyd in flüchtiges Trichlorid überführt. *v. Lb.*

J. R. Wylde, J. W. Kynaston und J. Brock. Neuerungen in der Herstellung arsenfreier Salzsäure [1]). — Zur Entfernung des Arsens aus Salzsäure soll diese verdampft und durch einen sogenannten trockenen Thurm geleitet werden, nachdem ihr vorher etwas Chlor zugefügt ist. In diesem Thurm soll die Temperatur von genau 55° herrschen. Die sich dort dann (für technische Begriffe in geringen Mengen) condensirende Salzsäure enthält dann alles Arsen, während nach dem Passiren des Thurmes sich reine Säure niederschlägt. *v. Lb.*

Thaddaeus Estreicher. Ueber das Verhalten der Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen [2]). — Mittelst eines mit Helium gefüllten Gasthermometers wurden folgende Daten bestimmt:

	Erstarrt	schmilzt	1. Diff.	2. Diff.
HCl	—	— 111,1°		
			23,2	
HBr	— 88,5°	— 87,9		13,9
			37,1	
HJ	—	— 50,8		
		siedet	1. Diff.	2. Diff.
HCl		— 83,7°		
			18,8	
HBr		— 64,9		12,0
			30,8	
HJ		— 34,1		
		krit. Temp.	1. Diff.	2. Diff.
HCl		+ 51,5°		
			39,8	
HBr		+ 91,3		19,6
			59,4	
HJ		+ 150,7		

Hz.

John Sjöqvist. Einige Bemerkungen über die Salzsäurebestimmungen im Magensafte [3]). — Das Verfahren gründet sich auf das Verfahren von Fresenius zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Baryts durch Ammoniumchromat einerseits und andererseits auf die Hager'sche Methode zur Titerstellung von Hyposulfitlösung, wobei das Chromat durch starke Salzsäure in Chromoxychlorid und Chlor zerlegt wird. 10 ccm unfiltrirter Magensaft werden in einer kleinen Platin- oder Nickelschale mit ca. 0,5 g Baryumcarbonat (chlorfrei) eingedampft, wobei das Baryumcarbonat gleichmäfsig in der Flüssigkeit vertheilt werden mufs.

[1]) Chem. Ind. 20, 556; Engl. Pat. Nr. 17607. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 603—609. — [3]) Chem. Centr. 68, II, 530—531; Zeitschr. klin. Med. 32, 451—465.

Der Rückstand wird bis zum Grauwerden der Asche bei gelinder Temperatur verascht. Die Asche wird mehrmals mit kleinen Mengen siedenden Wassers so lange extrahirt, bis das ablaufende Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigt. Letzteres soll 50 ccm nicht übersteigen und wird mit 4 ccm Ammoniumacetat (aus 25 proc. Essigsäure und 10 proc. Ammoniak bereitet) und 1 ccm 25 proc. Essigsäure versetzt, dann aufgekocht und mit 15 ccm neutraler, 6 proc. Lösung von schwefelsäurefreiem Ammoniumchromat gefällt. Nach einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit heifsem chromathaltigem Wasser aufgeschlämmt, nach dem Erkalten durch das gleiche Filter filtrirt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chromatreaction (Silbernitratreaction) gewaschen und sammt Filter in den Becher zurückgebracht, in dem die Fällung geschah. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser und einigen Tropfen 25 proc. Salzsäure wird das Baryumchromat in Lösung gebracht, 30 ccm Wasser, 2 ccm Jodkaliumlösung und 5 ccm 50 proc. Salzsäure hinzugefügt und nunmehr mit Hyposulfit das freie Jod zurücktitrirt. Dieses Chromatverfahren giebt auch bei Gegenwart von Phosphaten gute Resultate. *Hf.*

Henry Blackman. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung und Anwendung von Bleichmitteln unter Kühlung bezw. Erwärmung [1]. — Das Verfahren benutzt die Beobachtung, dafs das Bleichvermögen von Hypochloritlösungen durch Temperaturerhöhung bedeutend beschleunigt wird. Da die elektrolytische Herstellung der Bleichflüssigkeit bei niedriger Temperatur erfolgen mufs, so wird die warme verbrauchte, aber durch nochmalige Elektrolyse wieder brauchbar zu machende Lösung vor der Rückkehr in den Elektrolysirapparat erst wieder abgekühlt. *Bs.*

Clayton Beadle. The Efficiency of the Hermite Bleaching Solution [2]. — Vergleichende Messungen über die Wirkung von Hermite'scher Bleichlösung und Bleichpulver auf Baumwolle und Leinen, wobei sich die Lösung dem Pulver als sehr überlegen erweist. *Bs.*

Iyotibhushan Bhaduri. Ueber die Umsetzung der Hypochlorite in Chlorate [3]. — Die Untersuchung wurde unternommen, um die Bedingungen festzustellen, unter denen jene Umwandlung erfolgt. Zunächst wurden die zur Bestimmung der *Chlorate* und *Hypochlorite* benutzten Methoden einer Prüfung unterzogen. Für

[1] Patentbl. 18, 168. — [2] Chem. News 75, 73—74. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 13, 385—406.

die Bestimmung der Chlorate kamen in Betracht: Die Reduction auf elektrolytischem Wege und die Bestimmung des entstandenen Chlorids mit Silberlösung auf gewichts- oder maſsanalytischem Wege, die Digestion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung und Titriren des Ueberschusses mit Permanganat, die Behandlung mit oxydfreiem Eisenvitriol in alkalischer Lösung und die Titrirung des Ueberschusses an letzterem mit Chromat oder Permanganat in saurer Flüssigkeit, endlich das Kochen der Substanz mit concentrirter Salzsäure unter Auffangen der Producte in Jodkaliumlösung und Titrirung des frei gewordenen Jods mit Thiosulfat. Die Hypochlorite lassen sich in genau derselben Weise analysiren wie die Chlorate. Um neben letzteren die ersteren zu bestimmen, kann man direct in saurer Flüssigkeit mit Jodkalium behandeln und das frei gewordene Jod mit Hyposulfit titriren oder auch die unterchlorige Säure mit Hülfe von Phosphorsäure oder Kohlensäure in eine Jodkaliumlösung überführen und das freie Jod bestimmen. Im Rückstande läſst sich dann das Chlorat wie oben durch Salzsäure zersetzen und bestimmen. Man bestimmt indessen die Hypochlorite in Gegenwart von Chloraten am besten nach der Methode von Penot, nämlich durch Titrirung mit arseniger Säure in alkalischer Flüssigkeit. — Es folgen nun die Studien über die Einwirkung von Chlor auf Natronlauge, das Verhalten der resultirenden Lösung im Dunkeln bei 25 bis 28° C., den Einfluſs des Druckes und das Verhalten bei 100° C. im Dunkeln, auf welche Untersuchungen hiermit verwiesen sei. *Brt.*

J. Hargreaves. Neuerung in der Herstellung von chlorsauren Salzen [1]). — Soda wird auf einem Rost in einem Thurm locker geschichtet und ein Chlorstrom von unten durchgeleitet, die herabtropfende, fast nur chlorathaltige Lösung wird wieder hinaufgepumpt, bis auf dem Rost fast nur noch Chlornatrium liegt, während sich altes Chlorat in der Lösung befindet. Das Kaliumchlorat wird durch Behandeln einer Paste von Chlorkalium und Kalk oder Magnesia mit Chlor erhalten. Das entstehende Kalk- oder Magnesiumchlorid wird dann mit Eiswasser ausgelaugt und das Kaliumchlorat bleibt ungelöst zurück. *v. Lb.*

J. Groſsmann. Recent developments in the manufacture of chlorates [2]). — Der Verfasser erwähnt zunächst die Gewinnung von Natriumchlorat aus dem Kaliumsalz mit Hülfe der Weinsäure, ein Proceſs, durch den in Folge der Möglichkeit der

[1]) Chem. Ind. 20, 224; Engl. Pat. Nr. 16257; Monit. scientif. 11, 37—44. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 158—161.

Wiedergewinnung der letzteren der Preis des Natriumchlorats sehr gefallen ist. Weiter bespricht er zwei von ihm und Gamble ausgearbeitete Processe, bei denen die rohe Calciumchlorat enthaltende Flüssigkeit einmal mit Natriumcarbonat, oder mit Natriumsulfat (salt-cake) gefällt und zur Krystallisation eingedampft wird zur Gewinnung von Natriumchlorat, nachdem vorher das zuerst ausgeschiedene Kochsalz ausgefischt worden war. Zur Gewinnung von Baryumchlorat mischt der Verfasser Natriumchloratlösung mit Baryumchlorid und dampft ein. Auch hier wird Chlornatrium auf die gleiche Weise zuerst auskrystallisirt, später dann das Baryumchlorat, welches in der Feuerwerkerei und zur Gewinnung anderer Chlorate mit Hülfe von Sulfaten Verwendung findet. Die Zusammensetzung des Baryumchlorats giebt der Verfasser zu $Ba(ClO_3)_2 + 2H_2O$ an. Auf ganz gleiche Art konnte Verfasser durch Mischen von Natriumchlorat mit Ammonchlorid und Krystallisation Ammonchlorat gewinnen; doch ist dieses Salz gefährlich, da es oft ohne erkennbare Ursache in trockenem Zustande explodirt. Nach des Verfassers Versuchen ist es möglich, entgegen den Angaben von Weldon, die Mutterlaugen der Chloratfabrikation auf Chlor zu verarbeiten, ohne Explosion befürchten zu müssen, indem man dieselben in Salzsäure fließen läßt und Dampf durch die Flüssigkeit leitet. Es entwickelt sich ein regelmäßiger Chlorstrom, der in geeigneter Weise verwerthet wird. Der Proceß von Bottomley und Molesworth, aus Kaliumchlorat durch saures Natriumtartrat Natriumchlorat zu gewinnen, ist nicht lohnend, da das Natriumchlorat zu billig ist. Zuerst Weldon (hauptsächlich um billiges Magnesiumchlorid zur Zersetzung der Sodarückstände zu erhalten), später Muspratt und Eschelmann haben einen sehr werthvollen Proceß ersonnen. Sie behandeln nämlich Magnesiumoxyd in Wasser oder auch Magnesiumhydrat mit Chlor, wodurch Magnesiumchlorat und -chlorid entsteht. Das erstere wird in Kaliumchlorat umgewandelt und die Mutterlaugen werden dann zur Gewinnung des Chlors mit Salzsäure behandelt. Es handelt sich also um gleichzeitige Gewinnung von Chlorat und Magnesiumchlorid. Ferner hat Wilson vorgeschlagen, Chlorgas in ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Kaliumchlorid in Wasser einzuleiten zur Gewinnung von Kaliumchlorat, und aus den Mutterlaugen das Chlor als Salzsäure durch Eindampfen und Erhitzen im Muffelofen neben Magnesiumoxyd wiederzugewinnen. Ein anderes Verfahren von Kynaston, welcher aus den Mutterlaugen das Calciumchlorid mittelst Kalkmilch als Oxychlorid entfernen wollte, hat keinen Erfolg gehabt. Bolton, Wylde und Auer

haben vorgeschlagen, Kalium- oder Natriummanganat durch Chlor in Permanganat überzuführen, wobei nebenbei auch Chlorat entsteht, und diese Salze durch Krystallisation zu trennen. Wylde, Hammill und Auer haben ein Verfahren patentirt erhalten, bei welchem durch starke Kühlung aus den Mutterlaugen noch zwei Drittel des in ihnen enthaltenen Chlors gewonnen werden, ein Verfahren, welches nach Ansicht des Verfassers den gröfsten Fortschritt in der Chloratfabrikation bedeutet. Boult mischt die Flüssigkeit, welche Calciumchlorat und -chlorid enthält, mit Chlorkalium und Natriumsulfat (genügend, um alles Calcium zu binden), und trennt durch Eindampfen und Ausfischen der Krystalle Chlornatrium von Kaliumchlorat, ein Verfahren, das dem vom Verfasser und Gamble fast gleich ist. Ferner schlägt Boult die Darstellung von Strontium- und Baryumchlorat und deren Umwandlung in Kaliumchlorat vor. Bayer empfiehlt zur Gewinnung des bei der Chloratfabrikation als Chlorid sonst verloren gehenden Chlors, zu der Flüssigkeit, welche Chlorkalium enthält, Zinkoxyd zuzufügen und Chlor einzuleiten, wobei neue Mengen Kaliumchlorat gewonnen werden, welche durch Kühlung noch vermehrt werden können. Endlich haben Hargreaves, Bird, Best und Brock vorgeschlagen, entweder reines oder mit einem indifferenten Gase gemischtes Chlor in Lösung von Natronhydrat, neutralem oder saurem Natriumcarbonat unter Rühren einzuleiten. Dabei scheidet sich Chlornatrium ab und aus der Flüssigkeit wird Natriumchlorat gewonnen. Es ist aber nach des Verfassers Ansicht dieses Verfahren nicht sehr gewinnbringend wegen des fast werthlosen Chlornatriums. *Ltm.*

C. Kellner[1]) setzt bei der *elektrolytischen Bereitung von Alkalichloraten* ohne Diaphragma der Chloridlösung in Suspension erhaltenes Calcium- oder Magnesiumhydroxyd (1 bis 3 Proc.) zu. Diese Hydroxyde wirken[2]) nur als Sauerstoffüberträger an das Alkalichlorid, ohne selbst an der Elektrolyse theilzunehmen. Da keine Stromverluste durch Wasserzersetzung eintreten, wird die Ausbeute an Chlorat erhöht. *Ps.*

Die Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert u. Co.[3]) schlägt bei der Darstellung der Erdalkalichlorate durch Elektrolyse heifser Chloridlösungen einen Zusatz (1 bis 5 Proc.) von suspendirtem Carbonat oder Hydroxyd oder einem Gemisch

[1]) Franz. Pat. Nr. 252283 v. 9. Dec. 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 96. — [2]) Nach D. R.-P. Nr. 90060 v. 3. Dec. 1895 u. Engl. Pat. Nr. 23591 von 1895, D. Ref. — [3]) D. R.-Pat. Nr. 89844 v. 24. März 1896; Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 729.

beider vor. Dieser bei der Herstellung der Alkalichlorate schon bekannte Zusatz (vgl. D. R.-P. Nr. 83536 derselben Firma und die Arbeiten Oettel's) soll wie bei jenen die Entwickelung von freiem Chlor verhindern und die zur Hypochloritbildung führende Nebenreaction bis auf ein Minimum herabdrücken. Zur Herstellung von Baryumchlorat z. B. wird eine 30- bis 40 proc. Baryumchloridlösung in der Hitze ohne Diaphragma unter Zusatz obiger Verbindungen mit D_{qm} = 500 bis 1500 Amp. elektrolysirt. *Ps.*

Daclin. Bestimmung des chlorsauren Kaliums in Pastillen [1]. — Um Kaliumchlorat zu titriren, wird dasselbe, nachdem man vorher durch directe Titration mit Silbernitratlösung einen etwaigen Gehalt an Chlorkalium bestimmt hat, in einer Menge von 0,5 g in Wasser gelöst und nach Zugabe von 1,25 g Zinkspänen unter Abkühlung allmählich mit 15 ccm 10 proc. Schwefelsäure versetzt. Damit ein Verlust an Chlor vermieden wird, mufs man für eine recht langsame Gasentwickelung sorgen. Nachdem die Reaction vollendet, fügt man zur Ausfällung des gebildeten Kaliumsulfats Baryumnitratlösung hinzu, fällt das Zink mit Sodalösung aus und verdünnt schliefslich auf 200 ccm. Man neutralisirt mit Essigsäure und titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und Kaliumchromat. Um in Pastillen den Gehalt an Kaliumchlorat zu ermitteln, pulverisirt man 15 Stück und verfährt, wie oben beschrieben. *Tr.*

L. Kelbetz. Ueber die Verwendung perchlorathaltigen Kalisalpeters in der Pulverfabrikation [2]. — Verfasser sucht festzustellen, ob der Grund für Explosionen in Pulverfabriken darin zu suchen sei, dafs der in diesen Fabriken verwendete Kalisalpeter perchlorathaltig sei. Er glaubt feststellen zu können, dafs bei Anwendung von schwarzer Kohle ein Gehalt an Perchlorat nicht beanstandet werden könne, während bei Verwendung von feiner Rothkohle die genannte Verunreinigung des Salpeters gefährlich werden könne. Jedenfalls dürfe der Gehalt an $KClO_4$ 0,1 Proc. nicht übersteigen. *Fg.*

Erck. Perchlorat als Ursache der schädlichen Wirkung des Chilisalpeters auf Roggen [3]. — In einem so betitelten Aufsatze hatte B. Sjollema [4] ein Verfahren zur Auffindung von *Perchlorat* im *Chilisalpeter* angegeben, welchem Erck die folgende schneller und leichter ausführbare Methode entgegenstellt. Der Salpeter wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure und Alkohol einige Zeit gekocht, wobei das Chlor der Chloride und der

---

[1] Rép. de Pharm. 1897, S. 397; Ref. aus Pharm. Centr.-H. 38, 795. — [2] Chem. Centr. 68, II, 652; Chemikerzeit. 21, 587—588. — [3] Chemikerzeit. 21, 10 (Corresp.). — [4] JB. f. 1896, S. 495.

meistens nur spurenweise anwesenden Chlorate entweicht. Nunmehr übersättige man mit chlorfreiem, einfach oder doppelt kohlensaurem Natrium, verdampfe zur Trockne, glühe und prüfe nach Zusatz von Salpetersäure mit Silberlösung auf Chlor. Ist solches zugegen, so enthielt der Salpeter Perchlorat. Die Gröfse des Zusatzes von Salpetersäure und Alkohol hat sich nach dem Gehalte der Waare an Chloriden zu richten. Es läfst sich mit Hülfe dieses Verfahrens der Gehalt an Perchlorat auch quantitativ bestimmen. *Brt.*

B. Sjollema. Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter [1]. — Zu Erck's [2]) Methode für den Nachweis und die Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter wird bemerkt, dafs eine blofse qualitative Prüfung für landwirthschaftliche Zwecke nicht hinreicht. Für quantitative Bestimmung sei aber sein Verfahren [3]) einfacher, als das von Erck angegebene. Um rasch Perchlorat im Chilisalpeter aufzusuchen, versetze man die wässerige Lösung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd im Ueberschusse, verdampfe einen Theil des Filtrates zur Trockne, glühe, nehme mit Wasser auf und prüfe, nach dem Ansäuern durch Salpetersäure, mit Silberlösung auf Chlor. *Brt.*

F. Winteler. Ueber quantitative Bestimmung von Perchlorat im Salpeter [4]). — Rauchende Salpetersäure bewirkt oberhalb 200° C. eine vollständige Reduction der Ueberchlorsäure. Dasselbe geschieht allerdings auch für die Chlorsäure, aber letztere läfst sich aus Gemischen mit Perchloraten zuvor durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure leicht entfernen. Das aus dem Perchlorate durch jene Reduction erhaltene Chlorid läfst sich mit Hülfe von Silberlösung bestimmen. *Brt.*

P. Jannasch und E. Kölitz. Ueber die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten [5]). — Die Trennung des Chlors vom Brom durch Abdestilliren des letzteren aus stark essigsaurer Lösung mit Hülfe von Permanganat wird durch die Gegenwart gröfserer Mengen von Natriumacetat verhindert, während sie durch Zusatz von schwefelsaurem und salpetersaurem Natrium erleichtert wird. *Brt.*

H. Baubigny und P. Rivals. Ueber die Trennung von Chlor und Brom [6]). — Wenn man gemischte Lösungen von Alkalichloriden und -bromiden mit Kupfersulfat und Kaliumpermanganat

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 44 (Corresp.). — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Chemikerzeit 20, 1002. — [4]) Daselbst 21, 75—76. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 66—67. — [6]) Compt. rend. 124, 859—862.

im Vacuum über Aetzkali in der Kälte eintrocknet, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und das Manganhyperoxyd durch schweflige Säure reducirt, so fällt Silbernitrat aus der stark salpetersauer gemachten heifsen Flüssigkeit nur noch Chlor, kein Brom mehr aus. Das Chlor wird vollständig wiedergefunden. Bei Ersatz des Kupfervitriols durch schwefelsaure Thonerde wurde zu wenig Chlor erhalten. *Brt.*

H. Baubigny und P. Rivals. Verfahren zur Trennung und Destillation von Brom aus einem Gemenge von Alkalichlorid und Alkalibromid [1]). — Das Verfahren, das Brom durch Kochen zu entfernen, bietet mancherlei Schwierigkeiten, dagegen gelingt dieses leicht durch Einleiten von Luft. Man verwendet hierbei einen Apparat, der im Wesentlichen wie folgt beschaffen ist: Ein Kolben mit langem Hals trägt in dem einen Loche des doppelt durchbohrten Stopfens das Ableitungsrohr, in dem anderen das Luftzuleitungsrohr, welches bis auf den Boden geht und unten zur Vermeidung von Verstopfungen erweitert ist. Als Absorptionsflüssigkeit dient 3- bis 4 proc. Alkalilauge, wodurch ein mit Brom gesättigter Luftstrom bei einer Geschwindigkeit von $2^1/_4$ Liter pro Minute bei 3 mm innerem Durchmesser des Glasrohres von Brom gereinigt wird. Bei der Untersuchung wird das Gemenge mit der nöthigen Menge Kupfersulfat und Wasser in einem Kolben bis zur Lösung erwärmt, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganat versetzt und darauf der Kolben geschlossen; sodann wird die Absorptionsflüssigkeit vorgelegt, Luft eingeleitet und erwärmt, bis die Operation beendet ist. Darauf wird mit schwefliger Säure zur Zersetzung der Sauerstoffverbindungen des Broms versetzt, Silbernitrat und Salpetersäure zugegeben, die Lösung gekocht und das Bromsilber bestimmt. *Hf.*

H. Baubigny und P. Rivals. Trennung und directe Bestimmung von Chlor und Brom in einem Gemenge der Alkalisalze [2]). — Nach den früheren Untersuchungen ist zur Zersetzung der Alkalibromide ein Ueberschufs von Kupfersalz nothwendig; weiterhin ist der Einflufs der Concentration der Salzlösungen geprüft worden. Nach diesen Versuchen gelingt es um so leichter, das Brom zu verjagen, je kleiner das Volumen ist, dagegen ist die Reaction bei verdünnten Lösungen selbst bei Vermehrung der Kupfersalzmenge auch nach langer Zeit noch unvollständig; ferner folgt aus den Versuchen, dafs das Volum nicht die schnelle Entfernung des Broms bei 100° hindert, wohl aber die nothwendige

[1]) Compt. rend. 125, 527—530. — [2]) Daselbst, S. 607—610.

Concentration des Kupfersulfates stören kann. Bisweilen können auch die Chloride bei 100° zersetzt werden und Chlor abspalten. Man verfährt bei der Untersuchung in der Weise, dafs man 0,250 g Salz oder ein Gemenge mit nicht mehr Chlor, als 0,25 g Chlornatrium entspricht, in 100 ccm einer Lösung mit 15 bis 16 Proc. Kupfersulfat und 7 bis 8 Proc. Kaliumpermanganat löst; dann wird nur Brom frei. Bei geringen Mengen Brom ist das Verfahren zu modificiren. *Hf.*

H. Baubigny. Anwendung von Fluoresceïn zum Nachweis von Spuren Brom in einem Salzgemisch [1]. — Bei Anwendung von Fluoresceïnpapier giebt sich bereits 0,001 g Alkalibromid in 6 bis 10 g Salz durch Uebergang der gelben Farbe in Eosinroth zu erkennen. Das Fluoresceïnpapier erhält man, indem man Fluoresceïn in 40 bis 50 Proc. Essigsäure löst und in diese filtrirte Lösung das Papier hängt und nachher trocknet. Bei der Verwendung wird das Papier angefeuchtet. Gröfsere Mengen von freiem Chlor stören die Reaction; dasselbe ist zunächst in Chlorid umzuwandeln. Jodide müssen erst durch Kaliumpermanganat in Jodate übergeführt werden. *Hf.*

F. Blau. Ueber die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung beider Halogene neben einander [2]. — Potilitzin [3] glaubte bei seinen Versuchen, durch Bromdampf das Chlor aus festen Chloriden zu verdrängen, das Gesetz gefunden zu haben, dafs die Menge des verdrängten Chlors direct proportional dem Atomgewicht der Metalle und dem Quadrate ihrer Valenzzahlen umgekehrt proportional sei. Schon Rathke hat hiergegen wesentliche Einwendungen gemacht, und mit Recht auf den Einflufs der ungleichen feinen Vertheilung der Metallchloride hingewiesen. Verfasser macht nun noch darauf aufmerksam, dafs Gleichgewicht bei der Versuchsanordnung von Potilitzin nur dann herrschen konnte, wenn auch im Dampfraum Chlor und Brom in demselben Verhältnifs mit dem Halogenmetall in Berührung kommen, eine Bedingung, die durch die erhebliche gröfsere Flüchtigkeit von Chlor unwahrscheinlich wird. Berthelot arbeitete in wässeriger Lösung und konnte ebenfalls eine geringe Ersetzbarkeit von Cl durch Br constatiren. Seine Methode ist jedoch eine sehr ungenaue. Verfasser brachte in eine Stöpselflasche eine Lösung von Kochsalz und fügte eine gewogene Menge Brom in einem dünnwandigen Kügelchen hinzu. Durch Schütteln

[1] Compt. rend. 125, 654—657. — [2] Monatsh. Chem. 17, 547—566. — [3] JB. f. 1879, S. 29; f. 1881, S. 152; f. 1882, S. 12.

wurde die Kugel zerbrochen und die Flasche nun an einem dunkeln Orte bei möglichst constanter Temperatur sich selbst überlassen. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde durch einen möglichst raschen Luftstrom das Halogengemisch vertrieben und im Rückstande das Brom bestimmt. Die Werthe für k in der Gleichung $\frac{(A-C)(B-C)}{C^2} = k^2$ schwanken in dem Temperaturintervall von 12 bis 17° zwischen 272,67 und 246,08 bei einem Analysenfehler von 2 bis 3 Proc. In der Gleichung bedeutet A die Anzahl der Aequivalente von Chlorwasserstoff, B von Brom, C die von Chlor und die gleich grofse von Bromwasserstoff. Da die Lösung nach Entfernung des Broms neutral reagirte, sind Nebenreactionen zwischen Brom und Wasser ausgeschlossen. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs beim Durchsaugen von Luft keine Fractionirung von Br und Cl stattfand, die beiden Halogene demnach proportional fortgeführt wurden, woraus folgt, dafs eine Aenderung des Gleichgewichtes beim Austreiben hierdurch nicht eintreten konnte. Durch Steigerung der Temperatur wird die Gröfse von k erheblich verringert, dagegen scheinen die Verdünnung und die Natur des Metalls von geringem Einflufs zu sein. — Für seine Versuche bediente sich Verfasser einer Abänderung der Methode von Berglund zur Bestimmung der Halogene. Berglund setzte durch $KMnO_4$ in saurer Lösung das Brom in Freiheit. Dieses nun wirkt seinerseits auf das Chlormetall ein und so kommt es, dafs beim Durchsaugen des Luftstromes beide Halogene übergehen und folglich auch zusammen bestimmt werden. Exacte Resultate kann man aber erhalten, wenn man erstens im Vacuum destillirt und nun im Destillat zunächst die Summe der freien Halogene und dann nach Wiederüberführung in die Halogenmetalle diese wieder unter Zusatz von saurer Permanganatlösung der Destillation im Vacuum unterwirft. Man kann dann sicher sein, dafs im zweiten Falle nur Brom im Destillat sich befindet. *Mr.*

Jod.

W. Autenrieth. Ueber das Vorkommen von Jod im Malachit[1]. — In verschiedenen Stücken eines Malachits von unbekanntem Fundort wurden 0,08 bis 0,4 Proc. Jod und 1,8 bis 5,5 Proc. Chlor gefunden, während in einer grofsen Zahl anderer Malachite nicht einmal Spuren von Jod nachweisbar waren. *Hz.*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 22, 508—513.

E. Drechsel. Ueber das Vorkommen von Jod im menschlichen Organismus [1]). — Die alkoholischen und ätherischen Auszüge von Haaren eines Syphilitikers, der monatelang mit Jodkalium behandelt worden war, enthielten sehr geringe Mengen Jod, und liefsen sich gröfsere Mengen desselben in den Haaren selbst noch nachweisen. Danach wird ein Theil des als Jodkalium in den Körper eingeführten Jods in den Haaren ausgeschieden. Auch in einem frisch exstirpirten kleinen Kropfe von einem Individuum, das noch niemals Jod bekommen hatte, liefs sich Jod nachweisen. *Rh.*

Henryk Arktowski. Untersuchungen über die Sublimationsspannungen des Jods [2]). — Um die Curve der Sublimationsspannungen des Jods, von welcher durch Ramsay und Young und von Richter schon einige Punkte bestimmt waren, weiter zu verfolgen, hat Verfasser Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit vorgenommen und zwar nach demselben Verfahren, wie zur Ermittelung dieser Gröfse bei den Quecksilberhaloidsalzen. Allerdings erhält Verfasser auf diese Weise für jeden Druck eine andere Curve, dieselben gehen aber nach Aenderung der Werthe der Ordinaten (für jede in demselben Verhältnifs) in die Curve der Sublimationsspannung über, welche ja vom Drucke unabhängig ist. Diese Curven zeigen aber, dafs die Sublimationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Drucke abnimmt. *Ltm.*

A. Seyda. Ueber den qualitativen Nachweis von Jod in Organopräparaten [3]). — 1. *In Leberthran.* 20 g Leberthran werden mit 40 g gepulvertem Aetznatron in einer Nickelschale von ca. 200 g Fassungsraum innigst vermischt und über einem Pilzbrenner erhitzt. Nachdem die erste unter starker Aufblähung der Masse erfolgte Reaction vorüber ist, wird die Schale mit einem Platinblech bedeckt. Nach acht Stunden ist die inzwischen von Zeit zu Zeit mit einem blanken eisernen Spatel umgerührte Masse pulverig und grauweifs. In ein Becherglas mit etwa 400 g Wasser geschüttet, löst sich die Masse zum gröfsten Theil. Die suspendirten Kohlenpartikelchen werden über einer Witt'schen Porcellanplatte unter Druck abfiltrirt, das klare Filtrat heifs mit Kohlensäure behandelt, bis die Probe desselben, mit 10 proc. Chlorbaryumlösung im Ueberschufs versetzt, nach dem Aufkochen ein klares Filtrat liefert. Die Flüssigkeit wird abgekühlt und unter fleifsigem Rühren mit dem gleichen Volumen 96 proc. Alkohol

[1]) Centralbl. f. Physiol. 9, 704—705. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 427—430. — [3]) Chem. Centr. 2, 806—807.

versetzt. Der sich ausscheidende, feine krystallinische Brei von kohlensaurem Natron wird abgesaugt und dreimal mit 50 proc. Alkohol nachgewaschen. Das alkoholische Filtrat wird in einer Porcellanschale auf kochendem Wasserbade eingeengt, die concentrirte Lösung in eine Platinschale übergespült, vorsichtig eingedampft und der Rückstand wie oben vorsichtig verascht, bis er rein weifs erscheint. Nach dem Erkalten wird derselbe in Wasser gelöst, die Lösung in einem Scheidetrichter mit ca. 5 ccm einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Kali, deren Wirkung vorher an einer stark verdünnten (ca. 0,01 proc.) Lösung von Jodkalium ausprobirt wurde, versetzt, darauf mit ca. 10 ccm Chloroform durchgeschüttelt und dieses Gemisch schliefslich mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig übersättigt. Nach nochmaligem tüchtigem Durchschütteln wird das Ganze zur Klärung einige Stunden sich selbst überlassen, darauf die Chloroformschicht abgezogen und durch ein trockenes Filter in einen Glascylinder von ca. 10 cm Durchmesser hineinfiltrirt. Diese Chloroformschicht war, namentlich wenn ein gleicher mit reinem Chloroform beschickter Cylinder daneben gestellt wurde, deutlich, wenn auch nur schwach violett gefärbt. 2. *Oophorin.* In 20 g eines Oophorin genannten und aus Schweinsovarien dargestellten organotherapeutischen Präparates, welche mit 40 g gepulvertem Aetznatron gemischt und wie bei Leberthran beschrieben behandelt wurden, konnte keine Färbung des Chloroforms und damit kein Jod nachgewiesen werden. Die von Baumann angewandte Rabourdin'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Jods ist zu beanstanden; einmal kann durch übermäfsige Steigerung Jod verflüchtigt werden, sodann kann durch die Verwendung von salpetersauren Salzen sowie Salpetersäure das Untersuchungsmaterial mit Jod verunreinigt werden. *Hf.*

Richard. Bestimmung der Jodwasserstoffsäure in der Jodtinctur [1]). — Das Verfahren basirt auf folgender Reaction: $2KJO_3 + 6HJ = 3H_2O + 2KJ + J_6$. Man entfärbt 10 ccm Jodtinctur genau mittelst Natriumthiosulfatlösung, fügt einige Tropfen Kaliumjodatlösung hinzu und entfärbt wieder durch Natriumthiosulfatlösung. Aus der zuletzt verbrauchten Menge Natriumthiosulfatlösung lässt sich der Gehalt an Jodwasserstoffsäure nach obiger Gleichung berechnen. *Hf.*

Theodore Rettie. Compounds of metallic hydroxides with iodine [2]). — Der Verfasser weist nach, dafs die von Schlagden-

---

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 250—251; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 383. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 333—339.

haufen durch Hinzufügen einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung zu einer Magnesiumsalzlösung und vorsichtiges Zugeben von Kalilauge entstehende rothbraune Niederschlag keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung von wechselnden Mengen ist. Es geben nicht nur Zink und Cadmium ähnliche Niederschläge, die nichts als Mischungen der Hydroxyde mit Jod sind, sondern auch concentrirtere Lösungen der Erdalkalimetalle, was um so bemerkenswerther ist, als Schlagdenhaufen diesen Niederschlag zur quantitativen Ausfällung von Magnesium bei Anwesenheit der Erdalkalien benutzen will, ohne dafs diese mit fallen sollen. *v. Lb.*

J. H. Castle and J. H. Bullock. On the preparation of hydrobromic and hydrojodic acid [1]. — Die Verfasser stellen Bromwasserstoff dar, indem sie Brom aus einem Tropftrichter in eine Lösung von Naphtalin in o-Xylol oder Kerosen vom Siedepunkt 150° fliefsen lassen. Das Gas wird dann durch eine Waschflasche, welche mit concentrirter Bromwasserstoffsäure und rothem Phosphor beschickt ist, geleitet, darauf durch ein Rohr mit rothem Phosphor und mehrere mit Phosphorpentoxyd. Jodwasserstoff stellen sie durch Erhitzen gleicher Theile Jod, Harz und Sand in einer Retorte her. In einer leeren Wulf'schen Flasche condensirten sich die Verunreinigungen. Dann wird das Gas über rothen Phosphor und Phosphorpentoxyd geleitet. *v. Lb.*

R. S. Norris and F. G. Cottrel. Some of the properties of liquid hydroiodic acid [2]. — Der wasserfreie Jodwasserstoff wurde durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid und Trocknen mit Phosphorpentoxyd dargestellt. Durch Abkühlen mit fester Kohlensäure wurde er bei Atmosphärendruck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche in Glasröhren gefüllt werden konnte, die mit einem Glasstopfen, mit Vaseline geschmiert und durch eine Klammer festgehalten, genügend dicht verschlossen werden konnten. In diese Röhren wurden die Versuchsmetalle in reinstem Zustande und die verflüssigten Gase, eingeschlossen in kleine Einschmelzröhren, die durch Schütteln zertrümmert werden konnten, eingebracht. Im Gegensatz zu flüssigem Chlorwasserstoff verwandelte der Jodwasserstoff unter Wasserstoffentwickelung bei Zimmertemperatur Silber, Quecksilber, Kupfer, Zinn, Eisen, Aluminium, Natrium und Kalium in die entsprechenden Jodide. Blei, Wismuth, Cadmium, Arsen, Antimon, Zink, Magnesium und Thallium werden nicht angegriffen. Kupfer-

[1]) Amer. Chem. J. 18, 105—111. — [2]) Daselbst, S. 96—105.

oxyd und Mangansuperoxyd werden in Jodide verwandelt. Natrium- und Calciumcarbonat werden nicht angegriffen. Schwefel bildet mit Jodwasserstoff Schwefelwasserstoff unter Freiwerden von Jod. Mit Schwefelkohlenstoff kann man die Flüssigkeit in allen Verhältnissen mischen ohne Reaction. Mit Wasser mischt sie sich aber nicht in jedem Verhältnifs. Mit Chlor tritt Explosion ein. Aus Schwefligsäureanhydrid wird Wasser, Schwefelwasserstoff und plastischer Schwefel gebildet. Ammoniak bildet Jodammonium, Alkohol und Aether wässerige Jodwasserstoffsäure und Jodäthyl.
v. Lb.

F. Eschbaum. Ueber Jodkaliumlösungen [1]). — Um solche haltbar herzustellen, verwende man Wasser, welches aus einer Glasretorte destillirt worden ist. Ein Zusatz von Conservirungsmitteln ist überflüssig. Aus Kupfergefäfsen destillirtes Wasser ist unbrauchbar, nicht aber das aus innen verzinkten eisernen Kesseln gewonnene. Um den in Jodkalium zersetzendem Wasser enthaltenen oxydirenden Körper *(activirten Sauerstoff)* nachzuweisen, dient eine Auflösung von Tetramethyl-p-phenylendiamin in verdünnter Essigsäure, welcher ihre stark blaue Färbung vor dem Gebrauche durch Schütteln mit Zinkstaub benommen wird und welche über solchem aufbewahrt werden sollte, um lange Zeit haltbar zu sein. Enthält nun das betreffende Wasser oxydirende Stoffe, so wird es auf Zusatz einiger Tropfen dieser Lösung sehr rasch stark blau werden. Bei blofser Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd würde die Reaction sofort nur nach Zusatz von Eisenvitriol eintreten. Auch eine frisch bereitete Guajactinctur ist zum Nachweise von activirtem Sauerstoff im Wasser geeignet, indem sie nach kurzer Zeit eine Blaufärbung hervorruft, namentlich bei 40°. Wasserstoffhyperoxyd liefert in Gegenwart von Diastase dieselbe Erscheinung. Freies Chlor und Nitrite waren in jenem Jodkalium zersetzenden Wasser nicht bezw. kaum in Spuren zugegen.
Brt.

Robert L. Taylor. Hypoiodous acid and Hypoiodites [2]). — Durch Versetzen von Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden mit Jod erhält man stark bleichende Lösungen der Hypojodite. Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn statt Jodjodkaliumlösung eine wässerige Lösung von Jod angewandt wird. Concentrirtere Lösungen erhält man durch Einwirkung von wässerigen Jodsuspensionen auf alkalische Lösungen, doch ist die Ausbeute schlechter. Hypojoditlösungen bleichen bei Abwesenheit

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 12, 64 (Ausz.). — [2]) Chem. News 76, 17—20.

von überschüssigem Alkali Indigolösung; durch Kohlensäure wird die dem Hypojodit entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt. Beim Kochen rasch, bei Zimmertemperatur langsamer entsteht ein Gemenge von Jodat und Jodid. Hypojoditlösungen geben mit Kobaltsalzen einen schwarzen, mit Manganosalzen einen dunkelbraunen, mit Bleisalzen einen braunen Niederschlag, mit Wasserstoffsuperoxyd lebhafte Sauerstoffentwickelung, während ein Gemenge von Jodat und Jodid mit letzterem Stoff nur langsam reagirt. Mit Silbernitrat giebt Hypojodit einen Niederschlag von Jodid, Hypojodit und Oxyd, welcher durch Behandeln mit Säure eine bleichende Flüssigkeit giebt. Da die Reaction zwischen Alkali und Jod umkehrbar ist, so läfst sich daraus die Thatsache erklären, dafs Hypojoditbildung durch Jodalkali gehindert wird, ferner dafs die Stärkebläuung durch Hypojodit bei überschüssigem Alkali nicht eintritt u. s. w. Freie unterjodige Säure kann man durch Einwirkung von wässeriger Jodlösung auf Mercurioxyd erhalten. Concentrirtere Lösungen erhält man mit Jodsuspensionen und Mercurioxyd. Die Lösungen bleichen schwächer, als die der Hypojodite. Setzt man Alkali hinzu, so sind die entstehenden Lösungen der Hypojodite in allen Punkten identisch mit den direct erhaltenen. Freie unterjodige Säure kann man auch durch Einwirkung von Jod auf Silbersulfat oder Carbonat erhalten. Die Lösung, die etwas Silber enthält, zersetzt sich daher aber weit rascher, als die mit Mercurioxyd erhaltene. Die wässerige Lösung von unterjodiger Säure wird mit der Zeit unter Ausscheidung von Jod braun, ohne indefs Stärke zu bläuen, was erst eintritt, wenn die Lösung einige Zeit an der Luft steht. Beim Kochen mit Silbernitrat giebt die Lösung ein Gemenge von Jodid und Jodat. *Lt.*

R. L. Taylor. Hypojodous Acid and Hypojodites [1]. — Eine wässerige Jodlösung reagirt mit wenig Alkali nach der Gleichung $2KOH + J_2 = KJ + KOJ + H_2O$. Die Lösung bleicht Indigo stärker als Chlor und die Hypochlorite, während sie Lackmus gar nicht bleicht. Durch Bicarbonate und Kohlensäure wird sie zersetzt. Mit Kobalt-, Mangan- und Bleisalzen giebt sie Fällungen der Superoxyde. Auch mit Kalk und wenig Wasser giebt Jod eine bleichende Flüssigkeit, welche sich entgegen den Angaben von Lunge und Schoch ebenso verhält, wie die von Alkalihypojodit. Mit frisch gefälltem Mercurioxyd geht Jod in wässeriger Lösung zu 40 bis 45 Proc. in unterjodige Säure über,

[1]) Chem. News 76, 27—29.

welche weniger stark bleichend wirkt und sich rasch zersetzt. Auch mit Silbercarbonat und Nitrat erhält man dieselbe, jedoch bleicht dieselbe angeblich in Folge der Gegenwart des Silbers stärker als die mit Quecksilberoxyd hergestellte. *v. Lb.*

Gunner Jörgensen. Einige jodometrische Untersuchungen [1]. — Bei der Anwendung von Kaliumjodat in der Titriranalyse geht man von folgender Reactionsgleichung aus:

$$6HR + KJO_3 + 5KJ = 6KR + 3J_2 + 3H_2O,$$

worin R einen Säurerest darstellt und

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Hierbei treten aber mehrere Nebenprocesse auf, die der Verfasser zu erklären sucht. Vorausgeschickt werden einige Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Säuren auf Kaliumjodat und Kaliumjodid, wobei die Reactionsschnelligkeit einiger Säuren mittelst der jodometrischen Säuretitrirung gemessen wurde. Bei Salzsäure schadet Chlornatrium der Reactionsschnelligkeit nicht. Bei Ameisensäure hat Ueberschufs der freien Säure eine ungemein befördernde Wirkung, während eine langsame Titrirung den entgegengesetzten Einflufs hat. Bei Benzoësäure beschleunigt Jodkalium die Reaction, während Natriumbenzoat die Reaction hemmt. Natriumacetat hemmt in hohem Grade die Reactionsschnelligkeit der Essigsäure. Die Reactionsschnelligkeiten aller dieser einbasischen Säuren sind, mit Ausnahme von Essigsäure und Valeriansäure, verschieden und die Schnelligkeiten werden in derselben Reihenfolge verkleinert, wie die elektrische Leitungsfähigkeit abnimmt. Die zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure zeigen wie die einbasischen Säuren eine Reactionsgeschwindigkeit, die mit dem Dissociationsgrade abnimmt. Von den dreibasischen Säuren nimmt bei der untersuchten Citronensäure die Reactionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung ab. Ein Ueberschufs von Jodkalium und Kaliumjodat wirkt aufserordentlich beschleunigend, während die Temperaturveränderung keinen Einflufs ausübt. Bei der Untersuchung darüber, inwieweit die von Kjeldahl erwähnte Methode zur Bestimmung von schwachen Säuren bei den allgemeinen jodometrischen Säuretitrirungen angewandt werden kann, hat sich ergeben, dafs die Ammoniakbestimmungen zu niedrig ausfallen. Bei den Versuchen, wo folgende Stoffe auf einander einwirken: Chlorammonium, Salzsäure, Jodkalium, Kaliumjodat, Thio-

[1] Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 247; Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 4, 351.

sulfat und Tetrathionat wurde gefunden, dafs beim Vorhandensein von Chlorammonium das Kaliumjodat Natriumthiosulfat oxydirt zu Tetrathionat neben einer geringen Menge Sulfat, indem die Lösung alkalisch wird; es verschwindet kein Ammoniak; ist zugleich Jodkalium zugegen, so wird Natriumthiosulfat zu Sulfat umgebildet, während kein Ammoniak verschwindet. Selbst ohne Chlorammonium kann man eine geringe Wirkung in beiden Fällen spüren. In einer ammoniakalischen Lösung wandelt Kaliumjodat Natriumtetrathionat in Sulfat um, indem es doch wahrscheinlich ist, dafs ein anderer Oxydirungsgrad des Schwefels entsteht. Ein Verlust von Ammoniak findet vielleicht statt, doch nur in geringem Grade. In ammoniakalischer Lösung oxydirt Jod Natriumthiosulfat zu einem Gemisch von Sulfat und Tetrathionat. In neutraler Lösung wird Natriumtetrathionat von Jod zu Sulfat oxydirt, indem die Lösung stark sauer wird. Von einer salzsauren Auflösung von Kaliumjodat wird Natriumthiosulfat zu einem Gemisch von Tetrathionat und Sulfat umgebildet. Die Lösung verbleibt dadurch sauer. Eine Titrirung des Ammoniaks nach der jodometrischen Methode (beim Hinstellen mit Ueberschufs von Thiosulfat und Zurücktitrirung mit Jod) ist nicht möglich, indem sowohl ein Theil der Thioschwefelsäure oxydirt wird, als auch eine Titrirung der entstandenen ammoniakalischen Auflösung einen gröfseren Verbrauch an Jod erfordern wird. Diese letztere Wirkung ist indes zu gering, um die erstere zu ersetzen, also ergiebt sich das Resultat, dafs der Verbrauch von Thiosulfat zu grofs wird, d. h. die Ammoniakmenge wird zu gering gefunden. Bei der Anwendung der jodometrischen Methode ist grofse Vorsicht am Platze, da sowohl die Thioschwefelsäure als auch die Tetrathionsäure in Schwefelsäure umgewandelt werden können. *Hf.*

F. A. Gooch und C. F. Walker. Die Anwendung der Jodsäure bei der Analyse von Jodiden[1]). — Die Reduction der Jodsäure durch einen Ueberschufs von Jodwasserstoff nach der Gleichung:

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$$

ist bekannt. Diese Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Jodsäure benutzt werden, indem man zu der freien Jodsäure oder ihrem löslichen Salz einen Ueberschufs von löslichem Jodid setzt, am besten mit Schwefelsäure ansäuert und das frei werdende Jod mit Natriumthiosulfat titrirt; ein Sechstel des gefundenen Jods ist aus der Jodsäure entstanden. Riegler hat bereits früher

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 423—432.

hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Jodiden gegründet. Durch diese Versuche sollte die Grenze der Anwendbarkeit der Reaction näher bestimmt und eine directe Methode zur quantitativen Bestimmung von Jodiden ermittelt werden, welche auf der Einwirkung von Jodsäure oder eines Jodats und freier Schwefelsäure, Neutralisation der Lösung mit einem sauren Carbonat und Titration des freien Jods durch arsenige Säure beruht; fünf Sechstel des so gefundenen Jods müssen aus dem Jodid herrühren. Diese Methode giebt befriedigende Resultate, wenn gröfsere Mengen von Chloriden und Bromiden fehlen. Die Reaction zwischen Jod, Jodsäure und den Hologensäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei der Neutralisation mit einem sauren Carbonat wurde näher untersucht. Bei der Neutralisation mit einem sauren Carbonat und der nachfolgenden Titration mit einer alkalischen Arseniklösung entstehen mechanische Verluste, welche aber innerhalb beschränkter Grenzen liegen und unabhängig sind von dem Ueberschufs an Carbonat in der Lösung und von der Menge des vorhandenen freien Jods. Zu den Versuchen über die Menge des Jodkaliums wurde $^1/_{10}$-Normallösung in wechselnder Menge verwendet. Dabei wurde eine Drechsel'sche Waschflasche von 500 bis 1000 ccm Inhalt verwendet. An der Einleitungsröhre war ein Glashahn und ein Trichter angeschmolzen, an der Ableitungsröhre ein Absorptionsapparat nach Will und Varrentrapp. Das zu bestimmende Jodid wurde aus einer Bürette in die Flasche gebracht und sorgfältig nachgewaschen; darauf wurde Kaliumjodat im Ueberschufs der theoretisch nothwendigen Menge zugegeben (nämlich 5 ccm einer 0,5 proc. Lösung auf je 200 ccm der Jodidlösung) und die Flüssigkeit auf dasjenige Volumen gebracht, bei dem man Jodsäure und Jodwasserstoff auf einander reagiren lassen will. Der Stöpsel wurde dann aufgesetzt und die Absorptionsröhre halb, mittelst einer Pipette, mit einer 5 proc. Lösung von Jodkalium gefüllt. 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) wurden durch das Trichterrohr hinzugegeben und nachgewaschen. Der Hahn wurde darauf geschlossen und wenn nöthig die Lösung zur völligen Ausscheidung des Jods geschüttelt. Darauf wurde Kaliumbicarbonat (etwa 10 ccm einer gesättigten Lösung auf 5 ccm verdünnter Schwefelsäure) langsam in die Flasche fliefsen gelassen, der Hahn geschlossen und die Flasche rotirt, doch so, dafs das Jodid aus der Absorptionsröhre nicht in die noch saure Lösung gelangt. Nach Beendigung der Neutralisation der Lösung wurde die Flasche geschüttelt, bis die letzte Spur violetten Dampfes von der Flüssig-

keit absorbirt war; man giebt dann die Lösung aus der Absorptionsröhre in die Flasche, spült nach und titrit mit $^1/_{10}$-Normal-Arsenitlösung bis zur Entfärbung, fügt 5 ccm Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung bis zur Färbung zurück. Die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Arsenitlösung, die nothwendig ist, um das freie Jod zu entfärben, ergiebt, multiplicirt mit 0,01383, die Anzahl Gramm von bei der Analyse verwendetem Jodkalium, welches fünf Sechstel des in der Lösung gebildeten Jods äquivalent ist. Die Versuche ergaben, dafs der Verdünnungsgrad der Lösung zur Zeit, wann das Gemisch von Jodid und Jodat angesäuert wird, wichtig für die Vollständigkeit der Reaction ist. Die Reaction zwischen Jodid und Jodat verläuft am besten, wenn das Volumen 150 ccm nicht stark übersteigt. Bei den in ähnlicher Weise ausgeführten Versuchen über die Wirkung der Einführung eines Chlorids oder Bromids in die Jodidlösung vor dem Zufügen des Jodats wurde das Volumen der Flüssigkeit beim Ansäuern (mit annähernd 5 ccm verdünnter Schwefelsäure — 1 : 3 —) auf 150 ccm gebracht. Durch Zusatz von Chlornatrium und Chlorkalium wird Jod frei und rührt dasselbe jedenfalls vom Jodat her, indem während des Ansäuerns das freie Jod die Jodsäure und die Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure Jodchlorid oder Jodbromid bilden. Die Methode ist also bei gröfseren Mengen Chlorid oder Bromid nicht zu verwenden, empfiehlt sich aber bei Abwesenheit bemerkenswerther Mengen an Chloriden oder Bromiden zur Bestimmung von Jod in Jodiden, wie Versuche mit Jodkalium ergeben haben. Dabei wurden das Jodid und ein Ueberschufs von Jodat (5 ccm der 5 proc. Lösung auf je 20 ccm der $^1/_{40}$-Normal-Jodidlösung) in 150 ccm Wasser aufgelöst, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und dann 10 ccm Kaliumbicarbonat zugefügt; darauf wurde mit $^1/_{10}$-normalarseniger Säure titrirt. *Hf.*

Schwefel, Selen, Tellur.

J. Brock und F. Hurter. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff [Engl. Pat. Nr. 13844][1]). — Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff werden durch einen Claus-Ofen geleitet. Es findet die Reaction statt: $2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$. Wenn die schweflige Säure Arsen enthält, so wird dasselbe durch Abkühlung des Gases niedergeschlagen und dann das Gas durch einen Schwefelsäurekoksskrubber und endlich durch ein Filter geleitet. *Ltm.*

[1]) Chemikerzeit. 21, 986.

J. Dussy. Sur la chaleur spécifique du soufre à l'état de viscosité[1]). — Der Verfasser bestimmte die specifische Wärme des viscosen Schwefels, welche viel geringer ist als die des flüssigen. Sie beträgt nämlich (im Mittel) für den Temperaturintervall 160 bis 201° — 0,279, für 160 bis 232,8° — 0,300, für 160 bis 264° — 0,300, für 201 bis 232,8° — 0,331, für 232,8 bis 264° — 0,324. Es wurden hierbei die Wärmemengen Q_0^T bestimmt, die 1 g Schwefel beim Abkühlen von der Temperatur T auf 0° abgiebt; die Curve, die diese Q-Werthe (für verschiedene T) repräsentirt, scheint bei ca. 230° eine Aenderung zu erleiden. Dieser Temperaturpunkt soll noch näher bestimmt werden. Schwefel, der auf 157° bis 175° erhitzt worden ist, wird schnell fest und erhält dann ein glasiges Aussehen, was bis dahin unbekannt war. Wenn auf 200° bis 220° erhitzter Schwefel plötzlich in kaltes Wasser eingetaucht wird, so besteht er nach dem Erkalten aus drei Schichten: einer äufseren von weichem Schwefel, einer mittleren von glasigem und einer inneren — von prismatischem; bei einer Temperatur, die höher liegt, als es dem Uebergange in den viscosen Zustand entspricht, wird also der Schwefel glasig. *Br.*

George J. Pfeiffer. Neue Tabellen für die specifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff[2]). — Der Verfasser macht auf die Versehen aufmerksam, welche im Chemikerkalender und dem Taschenbuch für Sodaindustrie bei der Aufstellung der Tabelle der specifischen Gewichte der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff sich eingeschlichen haben. Der Verfasser giebt die specifischen Gewichte von Lösungen mit bekanntem Procentgehalt an Schwefel, wie er sie selbst direct experimentell ermittelt hat, in einer Tabelle. In einer zweiten Tabelle theilt er die durch Interpolation gefundenen Werthe für Differenzen im Schwefelgehalt von 0,2 Proc. mit. Die dritte Tabelle ist für die Bestimmung von Schwefel in Schwefelerzen und Rohschwefel berechnet und giebt den Procentgehalt von Schwefel an, welcher zu einem jeden specifischen Gewicht bei 15° C. gehört. *v. Lb.*

F. Janda. Die chemisch-technische Untersuchung der Schwefelblüthen bezw. des Schwefelpulvers[3]). — Der Verfasser behandelt betreffs der Untersuchung dieser Producte die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Glührückstandes, der relativen Löslichkeit in Alkalilaugen, der Feinheit und der relativen Verbrennbarkeit,

---

[1]) Compt. rend. 123, 305—308. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 194—203. — [3]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 45, 477—480; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 717.

sowie die Prüfung auf schweflige Säure, Schwefelsäure, Arsen, Selen, Thallium, bituminöse und organische Stoffe. *Brt.*

S. Langowoj. Ueber Bestimmung des schädlichen Schwefels in Steinkohlen[1]. — Den von Fischer vorgeschlagenen Asbest ersetzt der Verfasser im Verbrennungsrohr durch eine zusammengerollte Platinspirale, welche sich leichter auswaschen läfst, und die gebildete Schwefelsäure bestimmt er volumetrisch. Zu diesem Zweck wird der für Schwefelsäure bestimmte Absorptionsapparat mit titrirter Lauge beschickt, nach beendeter Verbrennung sein Inhalt mit den Waschwässern vereinigt, mit titrirter Natriumsuperoxydlösung aufgekocht und mit Säure zurücktitrit. Als Indicator dient Methylorange. Eine nach dieser Methode ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 3,61, 3,49 und 3,67 Proc., während gewichtsanalytisch 3,65 Proc. gefunden wurden. *Br.*

N. Oteha. Schwefelbestimmung in Koks[2]. — Verfasser hat ein Verfahren benutzt, das bei möglichst kurzer Zeitdauer für Betriebszwecke brauchbare Werthe liefert. Er bedient sich der Methode von Wiborgh und bringt zu diesem Zwecke 0,1 g der feinst gepulverten und innigst gemischten Substanz in den mit kochendem Wasser und einigen Stückchen reinsten Zinks oder Aluminiums beschickten Entwickelungskolben des Wiborgh'schen Apparates, entfernt durch Kochen allen Sauerstoff aus dem Apparate und läfst nach Zusatz von 50 ccm heifser verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) das Ganze 15 bis 20 Minuten lang sieden. Darauf wird die Zeugscheibe abgenommen und nach dem Trocknen derselben der Schwefelgehalt in bekannter Weise festgestellt. Zur Oxydationsmethode, Bromsalzsäuremethode, werden 5 g und mehr Substanz und dem entsprechend mehr Zink und Salzsäure angewandt. *Tr.*

Ferd. Fischer. Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase[3]. — Das mit einer Gasuhr gemessene Leuchtgas verbrennt mit kleiner Flamme aus einem kleinen Bunsenbrenner in der Erweiterung eines Glasvorstofses, der mit einem Kühler verbunden ist. Der beim Verbrennen gebildete Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen des inneren Kühlrohres, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und fliefst dann durch einen engen, am unteren Ende des Kühlrohres angeschmolzenen Stutzen in eine Flasche. Der Gasstrom

---

[1]) J. russ.-phys. chem. Ges. 29, 289—290; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 433. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 330—331. — [3]) Daselbst 1897, S. 302—303.

wird so geregelt, dafs 25 bis 30 Liter stündlich verbraucht werden und das am oberen Ende des Kühlrohres austretende Gas 4 bis 6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 Liter Gas ca. 50 ccm einer wässerigen Lösung der genannten Säure, deren Menge nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$-Normalalkali bestimmt wird. *Tr.*

M. Willenz. Bestimmung des freien Schwefels in alten Reinigungsmassen[1]). — Die Gasreinigungsmasse wird bei 75° getrocknet, darauf fein gepulvert und gesiebt, eine Stunde der Luft ausgesetzt und nun mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, um Theer u. s. w. zu entfernen. Den unlöslichen Rückstand oxydire man in gelinder Wärme mit concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kalium, verjage das überschüssige Chlor und fälle nun die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. *Brt.*

Edward K. Landis. Standard jodine solution for sulphur determinations[2]). — Nach den Reactionsgleichungen:

1. $K_2Mn_2O_8 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$,
2. $K_2Mn_2O_8 + 10\,KJ = 10\,J + 6\,K_2O + 2\,MnO$,
3. $H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$

entsprechen 2 Atome Jod = 2 Atomen Eisen = 1 Atom Schwefel oder 32 g Schwefel 112 g Eisen. Will man bei Anwendung von 5 g Eisen für die Analyse eine Payne'sche Jodlösung haben, von der 1 ccm 0,01 Proc. Schwefel entspricht, so dividirt man 1,75 durch den Eisenwerth von 1 ccm Permanganatlösung, ausgedrückt in Gramm und füllt die der so erhaltenen Zahl gleiche Anzahl Cubikcentimeter Permanganat mit Jodkalium und Schwefelsäure zu einem Liter auf. *Bm.*

Richard H. Meade. Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl und eine brauchbare Form einer Spritzflasche[3]). — Bei dem genannten Apparate wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt und derselbe in einer alkalischen Bleinitratlösung absorbirt. In einem Kolben, der mit Hahntrichter versehen ist und mit zwei Absorptionsgefäfsen in Verbindung steht, wird die abgewogene Probe mit verdünnter Säure behandelt und der gebildete Schwefelwasserstoff mit Hülfe eines Wasserstoffapparates in die Absorptionsgefäfse übergeleitet, indem man zuletzt den Kolben erwärmt. Das in den Absorptionsgefäfsen

[1]) Chem. Centr. 68, I, 334; Rev. Chim. anal. appl. 5, 2—3. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 261. — [3]) Daselbst, S. 581—585.

gebildete Schwefelblei wird nun von der Bleilösung getrennt und nachgewaschen, schliefslich wird etwas Kaliumchlorat und concentrirte Salzsäure zugegeben und die abgezogene Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Der Apparat läfst sich auch bei der Bestimmung des Schwefels verwenden, wenn man Cadmiumchlorid oder Kaliumpermanganat als Absorptionsmittel verwendet. Bezüglich der Construction der Spritzflasche mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Tr.*

A. Noaillon. Zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Blenden [1]. — Beim Aufschliefsen auf nassem Wege findet die Oxydation im Sinne der nachstehenden Gleichung statt: $2 FeS_2 + 15 O = Fe_2(SO_4)_3 + SO_3$. Wie aus der Gleichung ersichtlich, wird hierbei ein Molekül freie Schwefelsäure gebildet, von der man, selbst bei noch so vorsichtigem Abdampfen, Verluste haben wird. Um solchen Verlusten vorzubeugen, empfiehlt Verfasser folgende Methode. 1,25 g fein gepulverter Kies wird mit einem Gemisch von 10 ccm einer 30 proc. Lösung von chlorsaurem Natrium und 10 ccm Salpetersäure (1,4) übergossen, während man gleichzeitig den Lösungskolben kühlt. Nach einer halben Stunde ist die Oxydation vollendet, man fügt dann überschüssige Salzsäure zu, nimmt den Rückstand nach wiederholtem Eindampfen mit einer kleinen Menge Salzsäure schliefslich mit wenig Salzsäure auf, verdünnt mit heifsem Wasser, macht ammoniakalisch und bringt Lösung und Niederschlag im Mefskolben auf 500 ccm. Alsdann filtrirt man durch ein trockenes Filter, kocht 200 ccm des Filtrates, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen, übersättigt mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Bei reiner Zinkblende tritt keine Bildung von Schwefelsäure auf, doch ist es auch hier zu empfehlen, die genannte Methode anzuwenden, da Zinkblenden des Handels stets mit anderen Sulfiden verunreinigt sind. *Tr.*

C. Glaser. Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten mittelst Natriumsuperoxyds [2]. — Bei dem von demselben [3] angegebenen Verfahren kommt es, wie schon damals erwähnt wurde, vor, dafs beim Auslaugen der Schmelze ein durch Eisensulfür schwarz gefärbter Rückstand bleibt. Letzteres läfst sich durch weiteren Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd vollständig oxydiren. *Brt.*

H. Pélabon. Sur l'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide [4]. — Verfasser fand, dafs sich von einer Temperatur von 250° ab Wasserstoff mit Schwefel vereinigt. Flüssiger

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 351—352. — [2]) Chemikerzeit. **21**, 40—41. — [3]) Daselbst **18**, 1448. — [4]) Compt. rend. **124**, 35—37.

Schwefel absorbirt schon bei 170° viel Schwefelwasserstoff, und zwar steigt die absorbirte Menge des Gases mit der Temperatur. Dieses Gas wird erst in dem Momente des Erstarrens des Schwefels wieder abgegeben, auch wenn vorher der flüssige Schwefel ins Vacuum gebracht worden ist. *Ltm.*

H. Pélabon. Sur les conditions de la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène [1]). — Verfasser hat untersucht, wie viel Schwefelwasserstoff im Maximum sich beim Erhitzen von Schwefel und Wasserstoff auf bestimmte Temperaturen zwischen 215 und 350° bildet. Höhere Temperaturen hat er nicht angewendet, da Schwefelwasserstoff schon bei 440° wieder dissociirt wird. Er fand nun, dafs die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs abhängt von der Höhe der Temperatur und der Menge Schwefelwasserstoff, welcher, nachdem er von geschmolzenem Schwefel absorbirt worden war, beim Erstarren desselben wieder frei wird. Um letzteren Coëfficienten vernachlässigen zu können, hat Verfasser die Menge des Schwefels möglichst klein gewählt. Das Maximum der Schwefelwasserstoffbildung wird bei niederer Temperatur erst in viel längerer Zeit erreicht als bei höherer. *Ltm.*

Josef R. Michler. Neue Darstellungsweise chemisch reinen Schwefelwasserstoffgases für Laboratoriumszwecke [2]). — Zunächst werden vom Verfasser die Mängel älterer Verfahren zur Darstellung reinen Schwefelwasserstoffs hervorgehoben. Als Material zur Entwickelung chemisch reinen Gases empfiehlt er Calciumsulfhydrat, das verhältnifsmäfsig billig ist. Er beschreibt einen Apparat zur Entwickelung des Gases, der aber im Princip nichts Neues bietet. *Ltm.*

K. B. Lehmann. Die Bestimmungen minimaler Schwefelwasserstoffmengen in der Luft [3]). — Von den geprüften Methoden wurden folgende bewährt gefunden: 1. Die Luft wurde mit einer Geschwindigkeit von 6 Litern in der halben Stunde mittelst eines Aspirators durch 10 ccm $\frac{n}{100}$-Jodlösung geleitet, hinter der ein Gefäfs mit 10 ccm $\frac{n}{100}$-Natriumhyposulfitlösung eingeschaltet ist zum Auffangen etwa durch den Luftstrom mitgerissener Jodmengen. Als Absorptionsgefäfse dienten die langen Schulzeschen Absorptionsröhren, in welche die Luft nur in kleinen

[1]) Compt. rend. 124, 686—688. — [2]) Chemikerzeit. 21, 659. — [3]) Arch. Hyg. 30, 262—266.

Bläschen eintritt. 2. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daſs ein frisch mit Bleipapier getränktes Flieſspapierstreifchen von 5 cm Länge und 2 cm Breite in den Anfang einer Glasröhre von 30 cm Länge und 12 mm Weite geschoben und über dasselbe die Luft mit einer Geschwindigkeit von 6 Litern in 30 Minuten geleitet wurde. Die Verfärbung des Papiers durch Gelblich in Gelblichbraun und Braun wurde nach 2, 4 und 6 oder 8 Litern durch Abnahme festgehalten. Eine Luft, welche in 8 Litern genügend Schwefelwasserstoff enthält, um Bleipapier beim Ueberleiten blaſsgelblich-braun zu färben, enthält etwa 1,4 bis 2 Milliontel Volumen Schwefelwasserstoff; bei stark gelbbrauner Farbe sind 3, bei dunkelbrauner Farbe 5 und bei schwarzbrauner Farbe 8 und mehr Milliontel vorhanden. *Hf.*

Léon Franck. Formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques[1]. — Der Verfasser hat das Verhalten vieler Metalle gegen Schwefel unter mechanischen Einflüssen untersucht. Durch Mischen von Schwefelblumen und ganz fein gepulvertem Metalle und Unterwerfen der Mischung einem Drucke von 6,5 Atm. hat er die verschiedensten Metallsulfide erhalten. Bekannt ist ja schon seit Langem die Gewinnung von Schwefelquecksilber durch bloſses Verreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen. Aehnlich hat er auch Schwefelkupfer und Schwefeleisen (Fe S) durch Verreiben der fein gepulverten Reagenzien und Anfeuchten mit wenig Wasser erhalten. Auch mit Aluminium und Magnesium ist ihm dasselbe Experiment gelungen, bewiesen durch Abgabe von Schwefelwasserstoff aus den Reactionsproducten an feuchter Luft. Selbst blanke Metalloberflächen geben, mit Schwefelblumen gerieben, Flecken von Schwefelmetall, die sich dann mechanisch loslösen lassen. *Ltm.*

R. Lorenz. Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallsulfiden auf elektrochemischem Wege[2]. — Das für die Metallhydroxyde angegebene Princip hat Verfasser auch auf die Darstellung der Sulfide ausgedehnt. Als Kathode dient ein zur Vermeidung von Zerstäubung mit Seidenlappen umwickelter Stab aus Cu S, als Anode das Metall, dessen Sulfid man erhalten will. Elektrolyt ist wieder ein Alkalisalz. Cu, Cd, Ag liefern so leicht Sulfide. Zinn nach dieser Methode stets schwarzes Sulfür. Blei liefert Sulfid, ebenso Fe, dagegen Ni in K Cl - Lösung Sulfür. Würde es gelingen, die an der Anode auftretenden Ionen

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 504—506. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 442—443.

ebenfalls zu binden, so wäre eine elektrolytische Methode gefunden, den lästigen Schwefelwasserstoff im Laboratorium zu ersetzen. *Mr.*

Blakmore. Neues Verfahren, um Oxyde in Sulfide überzuführen [1]). — Das Patent bezweckt, wenig schmelzbare oder unschmelzbare Verbindungen in Sulfide überzuführen und besteht darin, dafs man die Verbindungen, die in einem Bade von geschmolzenen Salzen verflüssigt oder suspendirt sind, der Wirkung von Schwefelkohlenstoff aussetzt. Um beispielsweise Schwefelaluminium darzustellen, stellt man sich ein geschmolzenes Salzbad aus den Fluoriden und Sulfiden von Kalium und Natrium dar, trägt Aluminiumoxyd bis zur Sättigung ein und leitet Schwefelkohlenstoffdampf nach und nach ein. Das Aluminiumoxyd löst sich und verwandelt sich in das Sulfid. Man kann die Methode auch zur Darstellung von Schwefelmagnesium und anderen Sulfiden verwenden. *Tr.*

Frank W. Durkee. Oxidation of sodium sulphide and hydrosulphide to the sulphate by electrolysis [2]). — Bei der Elektrolyse von Natriumsulfid entsteht zunächst Thiosulfat und Hydrooxyd, schliefslich aber wird Alles in Sulfat verwandelt. *v. Lb.*

Scheurer-Kestner. Bemerkungen zu einer Angabe, die Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse betreffend [3]). — Bezugnehmend auf vorstehende Mittheilung von W. Durkee [4]) über die elektrolytische Oxydation von Natriumsulfid bezw. -sulfhydrat zeigt Verfasser, dafs die Oxydation des Natriumsulfids durch Elektrolyse in Frankreich schon 1875 von Merle patentirt worden ist und dafs Verfasser selbst in einer früheren Arbeit constatirt hat, dafs diese Oxydation des Natriumsulfids zu Sulfat direct ohne Zwischenbildung von Hyposulfit stattfindet, wie solche von Durkee angenommen worden ist. *Tr.*

A. Mourlot. De l'action d'une haute température sur les sulfures de cuivre, bismuth, argent, étain, nickel, cobalt [5]). — Verfasser hat die Sulfide im elektrischen Ofen unter verschiedenen Bedingungen erhitzt und gefunden, dafs CuS bei 900 Amp. und 45 Volt nach fünf Minuten zu Cu_2S reducirt wird, bei längerer Dauer der Erhitzung auch metallisches Kupfer entsteht. Wismuthsulfid wird schon bei geringerer Stromstärke vollkommen zu

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 4; Franz. Pat. Nr. 255825. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 525—536. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 17, 99—100. — [4]) Siehe vorstehendes Referat. — [5]) Compt. rend. 124, 768—771.

Metall reducirt, ebenso Silbersulfid, das nur ganz geringe Spuren Schwefel zurückhält. Zinnsulfür, SnS, ist auch bei einer Stromstärke von 900 Amp. stabil. Nickelsulfid, NiS, wird bei 35 Amp. und 35 Volt zu Ni_2S reducirt, bei Anwendung von 900 Amp. dagegen bleiben nur ganz geringe Mengen von Schwefel zurück. CoS wird bei geringer Stromstärke nicht reducirt, bei hoher dagegen geht fast aller Schwefel verloren. *Ltm.*

Jacob Grofsmann[1]) will bei dem Verfahren zur Darstellung von hydroschwefliger Säure bezw. Hydrosulfiten aus der Lösung oder Mischung von Salzen der schwefligen Säure mit Wasser durch Zinkstaub auch das vorhandene oder später gebildete Monosulfid dadurch mit in Reaction ziehen, dafs er Schwefelsäure zusetzt. *Ps.*

Reinigung von Natrium-Hyposulfitlaugen[2]). — Das in Hyposulfitlaugen häufig enthaltene Natriumsulfat wird durch Behandlung mit Fünffach-Schwefelcalcium in Hyposulfit übergeführt, und zwar in saurer Lösung nach der Gleichung $2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,CaS_5 = 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2S + SO_2 + 5\,S$. Ohne diese Behandlung häuft sich sonst Natriumsulfat in solchen Mengen an, dafs in einigen Tagen die Lauge ganz unbrauchbar wird. *Ltm.*

Aarland. Das Verhalten von Natriumthiosulfatlösungen gegen Säuren[3]). — Natriumthiosulfatlösung zersetzt sich bei Gegenwart von Säure nicht, obgleich meist das Gegentheil angenommen wird. Der Fall tritt bei saurem Fixirbade ein, wobei der Natriumthiosulfatlösung etwas saure Sulfitlauge, also eine freie schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit, zugesetzt wird. Wenn diese Flüssigkeit an der Luft stehen bleibt, verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure, aber die Thiosulfatlösung zersetzt sich nicht. Vielleicht wirkt die vorhandene schweflige Säure als Schutzmittel der Zersetzung des Salzes oder man mufs annehmen, dafs die freie Thioschwefelsäure unter diesen Bedingungen beständig ist. *Ltm.*

H. Kionka. Ueber die Giftwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze und deren Zulässigkeit in Nahrungsmitteln[4]). — Versuche mit schwefliger Säure, die durch Uebergiefsen von Natriumsulfit mit wenig Schwefelsäure gewonnen wurde, ergaben, dafs schon locale, in der Lunge veranlafste Wirkungen der mit

---

[1]) D. R.-P. Nr. 84507 vom 18. Juli 1894; Ausz. a. d. Patentschr. 17, 20. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 39. — [3]) Daselbst, Rep. 88. — [4]) Zeitschr. f. Hyg. 22, 351—397.

atmosphärischer Luft in verhältnifsmäfsig schwacher Concentration eingeathmeten schwefligen Säure völlig genügen, um den Tod herbeizuführen. Allerdings kann auch ein Theil der schwefligen Säure resorbirt werden und dann noch in Form eines Sulfits im Körper zur Wirkung kommen. Versuche mit 0,02 bis 0,08 g Natriumsulfit mit 42,98 Proc. SO_2 an Fröschen zeigten, dafs das Natriumsulfit in den angewandten Dosen bei Kaltblütern eine schädigende Wirkung auf das Herz, aufserdem eine lähmende Wirkung auf das Centralnervensystem und eine schwächere schädigende auf die motorische Peripherie ausübt. Zu den weiteren Versuchen an Warmblütern wurde einmal Natriumsulfit selbst, dann aber ein Präservesalz „Meat Preserve Crystal" der Firma Th. Heydrich u. Co., Wittenberge, benutzt, das nach B. Fischer nur 7,5 Proc. SO_2 enthält. Es zeigte sich, dafs Hunde, die nur so viel Präservesalz im Fleische mit der Nahrung bekamen, als nach der Gebrauchsanweisung von diesem Präparat zugesetzt werden darf, bei einer allerdings sehr reichlichen Fleischfütterung schwere Schädigungen an den verschiedenen Organen, namentlich an Lungen und Nieren, erfuhren. Das Präservesalz ist also entsprechend seinem Gehalt an schwefligsaurem Natron giftig. Die Vergiftung kann durch subcutane Anwendung oder (auch bei Thieren, welche erbrechen können) durch innere Darreichung (Verfütterung) des Mittels hervorgerufen werden. Die Giftwirkung ist ebenso wie die des Natriumsulfits im Wesentlichen 1. eine local reizende und den Magen in Folge Entwickelung freier schwefliger Säure ätzende (Blutungen und Entzündungen an der Applicationsstelle); 2. eine Schädigung der Circulation (Blutdrucksenkung) und 3. eine Blutgiftwirkung (Blutungen, Entzündungen). — Bei längerer fortgesetzter Darreichung kleiner Mengen kommt nur die letzte der drei Wirkungen in Betracht; sie kann aber auch schon durch kleine Dosen erzeugt werden und dauernde Schädigungen zufügen, während die zweite Wirkung meist schnell wieder vorübergeht. Demnach besitzt das Präservesalz auch in den zur Behandlung des Fleisches behufs Conservirung angegebenen Mengen — für Hunde wenigstens — eine ausgeprägte Giftwirkung. — Im folgenden Abschnitte bespricht Verfasser die schweflige Säure und ihre Salze in ihrer Anwendung zur Conservirung von Fleisch, Wein und Bier, Gemüsen und Früchten. Wenn auch für Wein sich bisher keine bestimmten Forderungen aufstellen lassen, ist in allen anderen Fällen die Anwendung schwefligsaurer Salze zur Conservirung vom hygienischen Standpunkte aus gänzlich zu verbieten. In zwei Tabellen stellt Verfasser noch die

im Handel vorkommenden Präservesalze (31) und SO_2-haltige Conservirungsflüssigkeiten (14) mit ihrem Gehalt an SO_2 und unter Angabe ihrer sonstigen Bestandtheile zusammen und weist darauf hin, dafs der Preis aller dieser Präparate weit ihren Handelswerth übersteigt. *Rh.*

G. Kroupa. Rosmann's Verfahren zur Unschädlichmachung der Röstgase[1]). — Da das Verfahren von Rosmann auf der Entziehung der sauren Bestandtheile aus den Röstgasen durch Schwefelcalciumlaugen beruht und die Schwerlöslichkeit des letzteren durch Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Wasser aufgehoben wird, so löst man unter Einleiten von Kohlensäure, wodurch das lösliche Calciumthiohydrat neben dem Carbonat gebildet wird. Dieses setzt sich nach folgender Gleichung mit der schwefligen Säure um: $Ca(SH)_2 + 2SO_2 + O = CaSO_3 + 3S + H_2O$. Dabei gewährt gegenüber dem Kalkmilchverfahren die Möglichkeit der Ausnutzung des Flugstaubes und die vollständigere Umsetzung der Laugen einen Vortheil, während die höheren Kosten durch den gewonnenen Schwefel wett gemacht werden. *v. Lb.*

Eduard Donath. Reduction von schwefliger Säure zu Schwefelwasserstoff[2]). — Schweflige Säure und heifse Zinnchlorürlösung setzen sich um nach der Gleichung $3SnCl_2 + SO_2 + 6HCl = 3SnCl_4 + 2H_2O + H_2S$. Der Versuch eignet sich zum Vorlesungsversuche. Man kann ihn auch zum Nachweise von kleinen Mengen Antimon und Arsen neben viel Zinn benutzen, wenn man die zu untersuchende Lösung mit etwas stark salzsaurer Zinnchlorürlösung versetzt, kocht und dann Natriumbisulfitlösung zugiebt, worauf Arsen und Antimon als Sulfide fallen, während das Zinn in Lösung bleibt. *v. Lb.*

A. Harpf. Schwefelausscheidungen bei Sulfitlaugen[3]). — Verschiedene Autoren haben in letzter Zeit auf das Vorkommen von freiem Schwefel in der Schutzkruste hingewiesen. Verfasser giebt diesem Vorkommen folgende chemische Deutung. Die ersten Krusten bestehen aus Calciummonosulfid. Die späteren Krusten trennen die ersten von der Lauge und führen durch Ueberhitzung folgende Zersetzung herbei: $4CaSO_3 = 3CaSO_4 + CaS$. Calciumsulfid wird durch die freie SO_3H_2 in $CaSO_3$ und H_2S umgesetzt. Es findet nun folgende Reaction statt: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Die zweite gleichzeitig verlaufende Reaction ist

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- und Hüttenw. **43**, 699—700. — [2]) Zeitschr. analyt. Chem. **36**, 663—665. — [3]) Chem. Centr. **67**, II, 276; Wochenschr. Papierf. **27**.

die Bildung der Pentathionsäure und deren Zersetzung: $5\,H_2S + 5\,SO_2 = H_2S_5O_6 + 5\,S + 4\,H_2O$. Verfasser theilt ferner mit, dafs er diese Erfahrung schon früher bei dem Mitscherlich-Verfahren beobachtet und beschrieben habe. *Mr.*

Bř. Pawlewski. Ueber das Sulfurylchlorid [1]). — Die physikalischen Daten für diesen Stoff sind bisher stets sehr verschieden angegeben worden, Pawlewski hat daher die Bestimmung der Constanten an einem besonders reinen (dreimal destillirten) Präparate wiederholt. Er fand die Siedetemperatur 68,3 bis 68,4° bei 740 mm Druck, woraus sich die auf 760 mm Druck reducirte Siedetemperatur zu 69,1 bis 69,2° ergiebt. Das specifische Gewicht wurde bestimmt zu 1,66738 bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Das specifische Lichtbrechungsvermögen für Natriumlicht betrug bei 20° = 1,44372, woraus sich die Molekularrefraction $M\frac{n-1}{d} = 35,92$ ergiebt. Wird der Schwefel als vierwerthig angenommen und dem Sulfurchlorid die Constitution $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>S<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ gegeben, so berechnet sich aus den zur Zeit als gültig angenommenen Atomrefractionen: R_m = 35,76 resp. 35,89. Die kritische Temperatur war nicht genau zu bestimmen, weil das Sulfurylchlorid in der Hitze gelb wird, also eine Zersetzung erleidet. Die theoretisch berechnete Dampfdichte des Sulfurylchlorids beträgt SO_2Cl_2 = 4,67. Pawlewski bestimmte dieselbe bei Temperaturen von 130 bis 316°. Es ergab sich, dafs über 160° eine Verminderung derselben, also eine Dissociation des Dampfes eintritt. Bei 316° war die Dichte des Dampfes nur noch 3,82. *R.*

A. Besson. Sur le chlorure de pyrosulfuryle [2]). — Es war bisher nicht gelungen, einen constanten Siedepunkt für den Körper $S_2O_5Cl_2$ zu erhalten, er wurde angegeben zwischen 140° und 150°. Dem Verfasser ist es gelungen, durch fractionirte Destillation bei 1,5 cm Druck und Behandeln des Körpers mit Phosphorpentachlorid die hauptsächlichsten Verunreinigungen, nämlich SO_3 und $SO_2<^{OH}_{Cl}$ zu entfernen und in $S_2O_5Cl_2$ umzuwandeln. Das gereinigte Product siedet bei einem Drucke von 765 mm bei 142 bis 143° und erstarrt in der Kälte zu einer weifsen Krystallmasse, die bei — 39° schmilzt. Bromwasserstoff bildet aus dem Körper SO_3, SO_2, HCl, Br und $SO_2<^{OH}_{Cl}$, welch

[1]) Ber. 30, 765—767. — [2]) Compt. rend. 124, 401—403.

letzteres aber wieder unter Bildung von SO_2 und HCl und Br in Schwefelsäure übergeführt wird. Jodwasserstoff wirkt ganz analog, es bildet sich nebenbei aber noch H_2S und S. Schwefelwasserstoff bildet in der Kälte Schwefel, HCl, SO_3 und SO_2, in der Wärme entsteht auch S_2Cl_2 und $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$. Phosphorwasserstoff endlich bildet HCl, SO_2, P_4S_3 und Metaphosphorsäure. *Ltm.*

F. Blau. Darstellung von Schwefelsäure [D. R.-P. Nr. 95083][1]. — Es wird in die vordere Kammer gekühlte Schwefelsäure eingespritzt, um ein starkes Steigen der Temperatur und somit Verlust an nitrosen Gasen zu vermeiden, in die letzte Kammer dagegen erwärmte Schwefelsäure, um die dort träger verlaufende Reaction anzuregen. Die Endgase müssen vor Eintritt in den Gay-Lussac-Thurm noch gekühlt werden. *Ltm.*

F. Benker. Herstellung von Schwefelsäure [D. R.-P. Nr. 91260][2]. — Um die nitrosen Gase vor der Einführung in den Gay-Lussac-Thurm in salpetrige Säure überzuführen, wird in die letzte Kammer etwas schweflige Säure eingeführt. Um dieselbe aber gut mit den Kammergasen mischen zu können, wird, da ihr Volumen im Verhältnifs zum Volumen der Kammergase sehr gering ist, nicht reine schweflige Säure aus dem Pyritofen, sondern es werden die Kammergase der ersten Kammer in die letzte Kammer eingeführt. Aufserdem wird hierdurch die Menge Schwefelsäure auch in den letzten Kammern erhöht. *Ltm.*

Paul Askenasy[3]) nimmt das Reinigen concentrirter Schwefelsäure durch Elektrolyse vor. Läfst man einen elektrischen Strom ($D_{qdm} = 1 - 2$ A) durch concentrirte Schwefelsäure ohne Diaphragma zwischen Bleielektroden gehen, wobei die Flüssigkeit einige Zeit nach dem Beginne vortheilhaft bewegt wird, so entwickelt sich zunächst an der Anode Ozon, das die färbenden organischen Stoffe völlig verbrennt. Ferner zersetzt es etwa vorhandene Salzsäure gröfstentheils, während eine kleine Menge an der Anode Bleichlorid bildet. Gleichzeitig mit Ozon an der Anode scheiden sich an der Kathode Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. Ersterer reducirt Salpetersäure und Stickstoffoxyde, letzterer fällt die Metalle als Sulfide. *Ps.*

L. Wacker[4]) leitet zur Darstellung von concentrirter Schwefelsäure durch Elektrolyse schweflige Säure in verdünnte Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 738. — [2]) Daselbst, S. 189. — [3]) D. R.-P. Nr. 86977 vom 16. Juli 1895; Ber. 29, Nr. 11. — [4]) Engl. Pat. Nr. 3183 vom 13. Febr. 1895; Ber. 29, 807.

säure, durch die ein Strom geht. Um Abscheidung von Schwefel zu verhindern, kann dem Bade ein Sauerstoffüberträger (Halogen, Halogensäure, Halogenid, Sulfat oder Sauerstoffverbindungen des Chlors oder Stickstoffs) zugefügt werden. Das dann in die Schwefelsäure gelangende Chlor oder Chlorwasserstoff wird durch Erhitzen und Einblasen von Luft entfernt. *Ps.*

F. Marboutin. Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure. Gewichtsanalytisches Verfahren und volumetrische Methoden [1]). — Nach einer Uebersicht über die gebräuchlichsten volumetrischen Methoden und der detaillirten Beschreibung der Art und Weise, wie er zu Vergleichszwecken die gewichtsanalytische Bestimmung ausführt, giebt der Verfasser ein von ihm aufgestelltes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Sulfate im *Wasser* an. Bei diesem wird mit Chlorbaryum und der Ueberschufs des Baryums mit Kaliumchromat gefällt, die im Filtrat verbleibende Chromsäure durch arsenige Säure reducirt und der letzteren Ueberschufs mit Jodlösung titrirt. *Brt.*

Félix Marboutin und A. Pécoul. Ueber die Titration von Schwefelsäurelösungen [2]). — Bei der Anwendung der Methode von Shiver auf $\frac{n}{20}$-Lösungen erhält man beim Trocknen bei 120° zu niedrige und schwankende Resultate, welche auf eine Zersetzung des Ammoniumsulfats zurückzuführen sind. Um diese Fehlerquelle auszuschliefsen, wurde versucht, 100 ccm Schwefelsäure in einer Schale nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach und nach von 65 auf 120° zu erwärmen. Der angewendeten Menge Schwefelsäure entsprachen theoretisch 343,6 mg Ammoniumsulfat. Die Versuche lassen von 65 bis 80° keinen Verlust erkennen, von 85° bis 100° vermehrt sich das Gewicht und vermindert sich wieder bei höherer Temperatur. Diese Gewichtszunahme bei 85° ist stets von einer sauren Reaction des Rückstandes begleitet und scheint es hiernach, wie wenn sich freie Schwefelsäure gebildet hätte, die dann Wasser absorbirt hat. *Hf.*

Félix Marboutin. Volumetrische Methode zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure [3]). — Die Schwefelsäure wird in saurer Lösung mit einem Ueberschufs von Chlorbaryum, das überschüssige Chlorbaryum durch überschüssiges Kaliumchromat in neutraler oder schwach basischer Lösung gefällt und der Ueberschufs an Kaliumchromat mit arseniger Säure und Jod gemessen.

[1]) Monit. scientif. [4] 11, 644—650. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 880—881. — [3]) Daselbst 17, 953—955.

Bei der Bestimmung der Sulfate in Trinkwasser werden 100 ccm mit Salzsäure angesäuert, darauf gekocht, um die Kohlensäure zu verjagen, und tropfenweise mit 30 ccm Chlorbaryum versetzt; darauf läfst man den Niederschlag bei etwa 40° absitzen. Man neutralisirt mit Ammoniak und fügt 30 ccm Kaliumchromat zu, erwärmt gelinde, läfst erkalten und füllt auf 300 ccm auf. 100 ccm der klaren Flüssigkeit werden mit 2 ccm Schwefelsäure (1:4) und 5 ccm arseniger Säure versetzt und gelinde erwärmt, bis Entfärbung eintritt; nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat wird mit Jod unter Zusatz von Stärke bis zur Blaufärbung titrirt. Ist t der Gehalt in 1 ccm an Milligramm Jod, n die Zahl der für 100 ccm destillirten Wassers verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung, n_1 dieselbe Zahl für 100 cm des Versuchswassers, so ist der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid in 1 Liter in Milligramm:

$$x = 10(n - n_1)\, 3\, t\, \frac{3.4.127}{4.80}.$$

Wenn die Jodlösung genau $\frac{n}{50}$ ist (1 ccm = 2,54 mg Jod), so ist $x = 16(n - n_1)$. Die chemischen Vorgänge ergeben sich aus folgenden Reactionsgleichungen:

$$SO_4K_2 + BaCl_2 = SO_4Ba + 2\,KCl$$
$$BaCl_2 + CrO_4K_2 = CrO_4Ba + 2\,KCl$$
$$4\,CrO_4K_2 + 3\,As_2O_3 + 10\,SO_4H_2 = 3\,As_2O_5 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 4\,SO_4K_2 + 10\,H_2O\,^{1)}$$
$$4\,J + As_2O_3 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

Von den verwendeten Lösungen enthält pro 1 Liter die Chlorbaryumlösung 4,8 g krystallisirtes Chlorbaryum, die Kaliumchromatlösung 3,9 g krystallisirtes Kaliumchromat, die Lösung der arsenigen Säure 4,95 g arsenige Säure und 10 g Kaliumcarbonat. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen stimmen mit durch die Gewichtsanalyse gewonnenen Resultaten überein; dabei hat diese Methode den Vortheil, dafs sie weder eine Filtration noch Auswaschen erfordert. *Hf.*

Félix Marboutin und Marcel Molinié. Ueber die volumetrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure[2]). — Die von Windisch angegebene Methode erfordert Lösungen von Chlorbaryum und Kaliumchromat, welche genau äquivalent sind. Durch diese Untersuchungen sollen die Correcturen ermittelt werden, welche bei nicht äquivalenten Lösungen nothwendig sind. Ist T_1 der Titer der Lösung der arsenigen Säure auf Jod bezogen, T_2 der

[1]) Im Original steht eine vollkommen falsche Formel. *Bdl.* — [2]) Bull. soc. chim. 17, 950—952.

Titer der Kaliumchromatlösung auf arsenige Säure bezogen, J die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{n}{50}$-Jodlösung auf ein Drittel der Versuchsmenge bezogen, so ist das Gewicht des Schwefelsäureanhydrids $= 12 \cdot \frac{T_1 - J}{T_1 . T_2}$. Entsprechen die Lösungen von Chlorbaryum und Kaliumchromat einander nicht genau, so ist, wenn die Differenz zwischen diesen beiden Lösungen x ist, die Berechnung des Schwefelsäureanhydrids nach der Formel $12 \cdot \frac{T_1 - J - x}{T_1 . T_2}$ auszuführen. *Hf.*

M. Altschul. Die Gefrierpunkte von verschiedenen Mischungen aus Schwefelsäure und Wasser[1]). — Die Gefrierpunktscurve der Schwefelsäure-Wasser-Gemische wurde bestimmt von reiner H_2SO_4 beginnend bis zum Gemisch $H_2SO_4 + 1000 H_2O$. Dieselbe zeigt drei ausgesprochene Minima, die aber keineswegs bestimmt zusammengesetzten Hydraten entsprechen. Reine H_2SO_4 krystallisirt bei einer höheren Temperatur als Wasser, am niedrigsten (bei —88°) krystallisirt ein Gemisch, das die Zusammensetzung $H_2SO_4 + 10 H_2O$ besitzt. *R.*

W. Hillmayr. Ueber die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure[2]). — Nach einer Angabe von Pictet soll es möglich sein, den Gefrierpunkt von Wasser durch den Zusatz von Schwefelsäure bis auf +4° zu erhöhen. Hillmayr weist durch eine Reihe von Versuchen nach, dafs dies nicht der Fall ist, dafs die Schwefelsäure vielmehr in Wasser eine normale Gefrierpunktscurve aufweist. Im Wesentlichen stimmen die Zahlen von Hillmayr mit den von Pfaundler und Schnegg erhaltenen Resultaten überein. Unter der Annahme, dafs die Schwefelsäure in der Form eines Monohydrates in Lösung geht, berechnete Hillmayr in bekannter Weise aus den Gefrierpunktsdepressionen das Molekulargewicht. Dasselbe betrug nur etwa die Hälfte des theoretisch geforderten Werthes. *R.*

Berthelot. Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique[3]). — Verfasser beobachtete, dafs beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasserstoff auf 250° aller Wasserstoff absorbirt wird nach der Gleichung $H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2 H_2O$. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasserstoff von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, und zwar gleich viel Wasser-

[1]) Zeitschr. ges. Kälte-Industrie 4, 11—13; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 21, 321. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 27—30. — [3]) Compt. rend. 125, 743—746.

stoff, ob derselbe allein zugegen oder ob noch Sauerstoff beigemengt ist. Von letzterem wird ein wenig von dem gebildeten Schwefeldioxyd verbraucht. Die Reaction vollzieht sich ganz gleich im Lichte und in der Dunkelheit. Der Sauerstoff scheint nur von dem wenigen Schwefeldioxyd, das in der Schwefelsäure gelöst geblieben ist, aufgenommen zu werden, und in der That bleibt ein Gemenge von gasförmigem Schwefeldioxyd, Wasserstoff und Sauerstoff bei 100° ganz intact. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Wasserstoff, verdünnte dagegen nicht. Der Grund ist nach folgenden thermochemischen Gleichungen leicht einzusehen: H_2SO_4 flüss. + H_2 = SO_2 Gas + 2 H_2O flüss.: — 192,2 Cal. + 207,3 Cal. = + 15,1 Cal. für die Aufnahme von 2 H_2O durch H_2SO_4 kommen noch 15,0 Cal. hinzu, es sind also im Ganzen + 30,1 Cal. Bei verdünnter Schwefelsäure kehrt sich dagegen das Vorzeichen um, so dafs H_2SO_4 + aq. flüss. + H_2 = + 210,1 Cal. sind, was die Bildung SO_2 + 2 H_2O = + 207,3 Cal. übersteigt, in Folge dessen diese Reaction nach des Verfassers Theorie nicht zu Stande kommen kann. *Ltm.*

Berthelot. Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire[1]). — Concentrirte Schwefelsäure wirkt auch in der Kälte auf Quecksilber ein, und zwar bildete sich dabei Quecksilberoxydulsulfat, welches beim Verdünnen der Säure als basisches Salz ausfällt, dann schweflige Säure, die durch Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben und nachgewiesen werden kann, endlich sogar eine Spur von Quecksilbersulfid. Bei langer Berührung der Säure mit dem Metall scheiden sich gelbliche Krystalle aus, gemengt mit Krystallen von reinem Quecksilbersulfat, wahrscheinlich ein Doppelsalz von Sulfat und Sulfid des Quecksilbers. Mit verdünnter Schwefelsäure treten alle diese Erscheinungen nicht ein, und zwar liegt der Grund in ganz analogen thermochemischen Verhältnissen, wie bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelsäure (s. das vorstehende Referat). *Ltm.*

Albert Colson. Décomposition des sulfates métalliques par l'acide chlorhydrique[2]). — Verfasser beobachtete, dafs in zwei Ballons von gleicher Gröfse, die mit 14 g trockenem Bleisulfat beschickt waren, obgleich in den einen 130 ccm durch Phosphorpentoxyd getrockneter Chlorwasserstoff, in den anderen 380 ccm eingefüllt waren, doch gleicher Druck herrschte. Es reagirt also der Chlorwasserstoff auf das Bleisulfat. Beim Behandeln des

---

[1]) Compt. rend. **125**, 749—750. — [2]) Daselbst **124**, 81—84.

festen Körpers mit Alkohol zeigte letzterer deutliche Reaction auf Schwefelsäure. Als ebenso geglühtes Kupfersulfat mit Chlorwasserstoff behandelt wurde, zeigte sich dieselbe Constanz des Druckes, aufserdem war das ursprünglich weifse Salz ($CuSO_4$) gelbbraun geworden ($CuCl_2$), ja beim Pressen des Körpers zwischen Papier wurde dasselbe durch Schwefelsäure feucht. Umgekehrt fand Verfasser, dafs 1 Mol. Schwefelsäure bei einem Drucke, der beim ersten Versuche mit Chlorwasserstoff und Bleisulfat bei einer bestimmten Temperatur gefunden wurde, auf 1 Mol. Bleichlorid nicht einwirkt. Es kommt eben bei Ersatz einer flüchtigen durch eine nichtflüchtige Säure ungeheuer auf Druck und Temperatur an. *Ltm.*

E. Barral. Eine Farbenreaction der Pyroschwefelsäure [1]. — Das Parabichlorid des Benzolperchlorids, $C_6Cl_6 . Cl_2$, löst sich nach und nach unter Bildung einer prachtvollen rothvioletten Färbung in Schwefelsäure, welche Pyroschwefelsäure enthält. Auf Zusatz von Wasser oder gewöhnlicher Schwefelsäure oder selbst durch die Einwirkung feuchter Luft verschwindet die Färbung, sobald die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure übergeführt ist. Die Reactionsgleichung ist folgende: $2\,C_6Cl_8 + 2\,H_2O = C_6Cl_6 + C_6Cl_4O_2 + 4\,HCl + Cl_2$. Die Färbung ist nicht die Folge von etwaigen Verunreinigungen der Nordhäuser Schwefelsäure. Das Verschwinden der Färbung in dem Augenblicke, in dem alle Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure übergeführt ist, ermöglicht die Verwendung des Benzolperchlorids als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung der Pyroschwefelsäure. Bei dieser Bestimmung giebt man zu einem bestimmten Volumen Nordhäuser Schwefelsäure etwas Benzolperchlorid und schüttelt um, bis die Färbung eintritt; darauf setzt man titrirte Schwefelsäure hinzu, bis die Farbe verschwindet. Der Gehalt an Pyroschwefelsäure in der Nordhäuser Schwefelsäure ist dann durch Rechnung zu finden. Die Resultate sind gut, wenn die Säure farblos ist; anderenfalls ist der Farbenumschlag schwierig festzustellen. *Hf.*

F. Richarz [2] machte in einer: *Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung von Ueberschwefelsäure* betitelten Notiz darauf aufmerksam, dafs er zuerst die Abhängigkeit der Bildung der Ueberschwefelsäure von der Temperatur, der Dauer des Stromschlusses, der Stromdichte und der Concentration untersucht, die gleichzeitige Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd behandelt und erklärt, und das Zusammentreten von zwei SO_4H-Gruppen angenommen habe. *Wy.*

---

[1] Bull. soc. chim. 17, 744—745. — [2] Ber. 30, 1826—1827.

Elbs. Ueberschwefelsäure und ihre Salze[1]). — In stark verdünnter Lösung ist die Schwefelsäure in folgende Ionen gespalten: $H_2SO_4 = 2(\overset{+}{H}) + \overset{--}{SO_4}$. Durch Elektrolyse entsteht also Wasserstoff und nach der Gleichung $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$ Sauerstoff. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,4 dagegen ist in die Ionen $H_2SO_4 = \overset{+}{H} + \overline{HSO_4}$ gespalten und bei der Elektrolyse entsteht hauptsächlich Wasserstoff und nach der Gleichung $2\,\overline{HSO_4} = H_2S_2O_8$ Ueberschwefelsäure. Diese Ueberschwefelsäure zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd und dann auch Sauerstoff, sie entfärbt Indigolösung und scheidet die Halogene aus halogenwasserstoffsauren Salzen aus. Ammoniumpersulfat entsteht durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat. Dieses Salz bildet weiſse, im trockenen Zustande sehr beständige Krystalle, im feuchten Zustande giebt es stark ozonisirten Sauerstoff ab. Die Lösung desselben entfärbt mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung, giebt mit Anilinsulfat Anilinschwarz, scheidet aus Mangansulfatlösung Braunstein ab. Mit Kaliumcarbonat entsteht das schwer lösliche Kaliumpersulfat. Das Ammoniumpersulfat läſst sich zu manchen Oxydationsreactionen in der organischen Chemie verwenden. Es ist im Stande, unter gewissen Bedingungen Hydroxyl in den Benzolkern einzuführen. Alizarin wird zu Purpurin oxydirt u. s. w. Endlich ist es sehr geeignet zur Anwendung in der Goldlaugerei durch Cyankalium, indem es die langsame Einwirkung des Luftsauerstoffs durch directe Oxydationsreaction ersetzt. *Ltm.*

Hugh Marshall. The manufacture and industrial uses of persulphates[2]). — Der Verfasser spricht über die Entdeckung des Ueberschwefelsäureanhydrids durch Berthelot beim Behandeln eines Gemisches von Sauerstoff und Schwefeldioxyd mit der stillen elektrischen Entladung, ebenso über die Entdeckung der Ueberschwefelsäure durch denselben Forscher bei der Elektrolyse concentrirter Schwefelsäure. Der Verfasser hat später durch Elektrolyse einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumsulfat Kaliumpersulfat erhalten. Auch das Ammoniumsalz hat er auf ähnliche Weise erhalten. Die Salze bilden sich an der Anode. Der Verfasser beobachtete nun, daſs bei Anwendung eines groſsen Platinbleches als Anode die Ausbeute viel geringer war, als bei Anwendung eines sehr kleinen (also groſser Stromdichte). Und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 195—197. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 396—399.

das ist deshalb erklärlich, da der Ueberschwefelsäure (wie durch Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsbestimmungsmethode bewiesen wurde) nicht die Formel HSO_4, sondern $H_2S_2O_8$ zukommt. Bei grofser Stromdichte an der Anode sind die HSO_4-Ionen sehr nahe auf einander gedrängt und vereinigen sich so leichter zu $H_2S_2O_8$, ehe eine Nebenreaction eintreten kann. Aus demselben Grunde, um viele HSO_4-Ionen zu haben, mufs die Concentration der Flüssigkeit hoch sein. Endlich soll die Elektrolyse bei niedriger Temperatur ausgeführt werden. Andere Salze als das Kalium- und Ammonsalz hat der Verfasser durch Elektrolyse nicht erhalten können, zu diesen ist er durch doppelte Umsetzung gekommen. Das Natrium-, Baryum-, Strontium-, Calciumsalz sind alle sehr leicht löslich und nur schwer krystallisirt zu erhalten. Der Verfasser erwähnt die Arbeiten von Richarz, Elbs und Schönherr. Elbs hat es sogar vermocht, Natriumpersulfat darzustellen durch directe Elektrolyse von saurem Natriumsulfat in der Anodenzelle, indem der Lösung von Zeit zu Zeit Soda zugefügt wurde. Es krystallisirte so schliefslich das Persulfat aus. Der Verfasser beobachtete, dafs auch die Gegenwart mehrerer anderer Metallsulfate von grofsem Einflufs auf die Persulfatbildung ist, so wirkt die Anwesenheit von Nickel- und Aluminiumsulfat günstig, von Zink- und Magnesiumsulfat dagegen nicht. Die Oberfläche der Anode mufs stets glatt sein, sonst geht die Ausbeute wesentlich zurück. Es ist deshalb vortheilhaft, dieselbe von Zeit zu Zeit auszuglühen. Eine platinirte Elektrode giebt ganz schlechte Resultate. Das Kaliumpersulfat ist am beständigsten, auch das Ammonpersulfat ist in trockenem Zustande sehr beständig, in feuchtem Zustande zersetzen sie sich. Sie wirken ähnlich oxydirend wie die Halogene. Viele Metalle werden zu Sulfaten gelöst. Aus den Halogensalzen wird das Halogen ausgeschieden, Ferrosalze werden oxydirt, Thiosulfate werden in Tetrathionate verwandelt, nebenbei bildet sich Sulfat. Bei Anwendung von Baryumthiosulfat erhält man ein reines tetrathionsaures Salz in Lösung. Metallisches Silber wird zum Theil in Silberperoxyd verwandelt. Eisen wird unter Zurücklassung seines Kohlenstoffgehaltes gelöst, Gold und Platin werden nicht angegriffen. In Mangan-, Silber- und Kobaltsalzen wird ein Niederschlag von den Superoxyden gebildet. Indigo- und Lackmuslösungen werden entfärbt. Kaliumpersulfat wurde benutzt zum Entfernen des Thiosulfats aus photographischen Platten. Das ist aber nicht vortheilhaft, da auch das ausgeschiedene Silber beeinflufst wird. *Ltm.*

R. Loewenherz[1]) giebt ein *Verfahren zur Darstellung von festem Natriumpersulfat* an, nach dem festes Ammoniumpersulfat mit concentrirter Natronlauge gemischt wird. Unter Entwickelung von Ammoniak entsteht Natriumpersulfat, das durch Zusatz von Alkohol oder durch Eindampfen bei niedriger Temperatur im Vacuum fest erhalten wird. Man kann es auch durch Verreiben von Ammoniumpersulfat und Natriumcarbonat in festem Zustande gewinnen. Die elektrolytische Herstellung der Lösung bietet nichts Neues. Natriumpersulfat soll aufser zum Bleichen und zu medicinischen Zwecken auch in der Analyse dienen. *Ps.*

Thomas S. Dymond and Frank Hughes. Formation of Dithionic Acid by the Oxidation of Sulphurous Acid with Potassium Permanganate[2]). — Bei der Oxydation von schwefliger Säure in saurer Lösung durch Eintropfen von Kaliumpermanganat wird weniger Kaliumpermanganatlösung verbraucht, als der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure entspricht. Einige Forscher haben dieses Minus auf theilweise Verflüchtigung der schwefligen Säure, andere auf Luftoxydation derselben geschoben. Die Verfasser weisen nach, dafs aber auch bei Luftabschlufs genau dieselben Verhältnisse eintreten. Sie beweisen, dafs neben Schwefelsäure auch Dithionsäure entsteht, und zwar immer in derselben Menge unabhängig von der Temperatur, der Verdünnung und der Menge der anwesenden Säure. Dafs etwa Dithionsäure als Zwischenproduct der Oxydation zwischen schwefliger und Schwefelsäure entstanden ist, ist nicht möglich, da sonst Temperatur und Verdünnung einen Einflufs auf ihre Menge ausüben müfsten. Es ist vielmehr deren Bildung auf die verschiedene Einwirkung verschiedener Oxydationsstufen des Mangans beim langsamen Zufügen des Kaliumpermanganats zu schieben; denn beim Einführen von schwefliger Säure in einen Ueberschufs von Kaliumpermanganatlösung entsteht nur Schwefelsäure. Die Bildung von Dithionsäure haben die Verfasser noch aufserdem nachgewiesen durch Auskrystallisirenlassen des gebildeten Kaliumsalzes nach Wegschaffen des Mangans und der Schwefelsäure und Umkrystallisiren desselben. Dasselbe zeigte alle Reactionen der Dithionsäure. *Ltm.*

Emerich Szarvasy. Ueber Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selens[3]). — Bei der Bestimmung der Dampfdichte des

[1]) Engl. Pat. Nr. 16014 vom 22. August 1894; Chem. Ind. 19, 38. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 314—318. — [3]) Ber. 30, 1244—1248.

Arsenpentaselenids blieb es unentschieden, welche Molekeln sich um 1000° herum im Dampfe des Arsenpentaselenids befanden. Die damaligen Resultate liefsen zwei Deutungen übrig, entweder war das ganze Molekül dissociirt oder es existirten aufser freiem Selen noch die Moleküle einer Verbindung As_2Se. Die letzte Verbindung konnte Verfasser nun darstellen, als etwas mehr als 2 Mol. As mit 1 Mol. Se zusammen im geschlossenen Rohre auf 600° erhitzt wurden. Man erhält so eine ziemlich leicht bewegliche Schmelze, die zu einem glänzend schwarzen Körper mit muscheligem Bruch erstarrt. Die Reinigung gelang, als die Substanz wiederum in einem geschlossenen Rohre sublimirt wurde. Es wurden so undeutliche, wahrscheinlich hexagonale Lancetten erhalten. Das As_2Se ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Conc. HCl oder H_2SO_4 greifen es nur wenig an. Er zersetzt sich erst beim Kochen mit starken Laugen und entspricht hierin den niederen Schwefelverbindungen des Arsens. Zur Dampfdichtebestimmung wurde zunächst eine Wiederholung der Versuche von Deville und Troost und von Biltz ausgeführt und die Angabe von Biltz[1]) bestätigt gefunden, dafs schon bei 900° zweiatomige Se-Molekeln existiren. In dem Intervall von 900 bis 1800° erwies sich die Dampfdichte des Selens als der Formel Se_2 entsprechend constant. Für das Arsenmonoselenid ergab sich, dafs bei ca. 600° ein Dampfraum As_4Se_2 vorhanden ist. Bei 1000° war die der Formel As_2Se entsprechende Dampfdichte erreicht. Bei 1150° tritt Dissociation in die Bestandtheile ein. *Mr.*

Carl Messinger. Ueber Natriumthioselenid[2]). — Bei Einwirkung von Selen auf eine 25 proc. Natriumsulfhydratlösung entsteht, während ein Wasserstoffstrom durch die Lösung geleitet wird, nach zweistündigem Kochen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine dunkelrothe Lösung, aus der beim Versetzen mit Alkohol und Abkühlen auf —8° dunkelrothe Krystalle anschiefsen, die die Zusammensetzung $Na_2Se_2S + 5H_2O$ besitzen sollen. $2\,NaHS + 2\,Se = Na_2Se_2S + H_2S$. Die Verbindung zersetzt sich spontan in Natriumsulfid und Selen. Durch Säuren wird aus ihrer Lösung Selen ausgeschieden und Schwefelwasserstoff entweicht. Die Constitution der Verbindung soll durch die Formel $Na_2{=}S{\equiv}{}^{Se}_{Se}$ ausgedrückt werden, da so die Bildung von Schwefelwasserstoff durch Säuren leichter zu erklären sei als durch die Formel Se=Na–S–Na=Se. *Ltm.*

[1]) JB. f. 1896, S. 6. — [2]) Ber. 30, 805—806.

Eduard Keller. Ueber Selen und Tellur[1]). — Westamerikanische Rohkupfersorten enthalten auch Selen und Tellur. Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Selen und Te werden aus der ammoniakalischen Kupferlösung durch $Fe(OH)_3$ gefällt. Man löst 5 bis 100 g Rohkupfer in HNO_3 auf und fügt NH_3 hinzu, bis alles Cu in Lösung gegangen ist, bei Gegenwart von Selen mufs ein genügender Ueberschufs von $Fe(OH)_3$ angewendet werden. Aus dem Niederschlage werden Selen und Tellur am besten durch SO_2 abgeschieden, nachdem man 30 bis 40 Proc. Salzsäure ($D = 1{,}175$) zugefügt hat. Wendet man schwächer saure Lösungen an, so ist der Niederschlag sehr voluminös. Te und Se lassen sich durch das Verhalten gegen $FeSO_4$ in stark salzsaurer Lösung von einander trennen, nur Se fällt unter diesen Bedingungen aus. Eine Störung könnte durch die Gegenwart von Au und Ag hervorgerufen werden; sind sie vorhanden, so ist Au durch Oxalsäure, Ag als AgCl zu fällen, oder man fällt Au und Se zusammen mit $FeSO_4$ und löst nachher aus dem Niederschlag das Se heraus. Nach Crookes gelingt es nicht, das Selen aus seinen Verbindungen mit solchen Metallen, deren Sulfide in Schwefelammon unlöslich, durch Lösen des Se in diesem Lösungsmittel zu trennen. Die erhaltenen Metallsulfide enthalten stets auch Metallselenide. Da Verfasser unter gewissen Bedingungen einen Niederschlag annähernd der Zusammensetzung 2 CuS . CuSe erhält, schliefst er auf folgenden Reactionsverlauf:

$$SeO_2 + 2H_2S = SeS_2 + 2H_2O$$
$$3CuCl_2 + SeS_2 + 3H_2S = 2CuS\,CuSe + 6HCl + 3S$$ *Mr.*

W. Muthmann und E. Schröder. Ueber die Zusammensetzung einiger Tellurmineralien[2]). — Die Verfasser haben einige Tetradymite und ähnliche Mineralien auf ihre Zusammensetzung und hauptsächlich ihren Selengehalt untersucht. Zum Nachweise des Selens neben Tellur haben sie theils die Spectralanalyse, theils das Verhalten des Selendioxyds und Tellurdioxyds in concentrirter Schwefelsäure gegen Schwefeldioxyd. Es entsteht, wenn die Schwefelsäurelösung mit wässeriger schwefliger Säure überschichtet wird, bei Anwesenheit beider Elemente an der Grenzfläche der Flüssigkeiten eine rothe uud darüber eine schwarze Färbung. Die quantitative Trennung und Bestimmung der Bestandtheile der Mineralien wurde nach bekannten Methoden ausgeführt. Der Tetradymit von Orawicza enthält durchschnittlich

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 771—778. — [2]) Zeitschr. Kryst. **29**, 140—145.

4,49 Proc. S, 59,26 Proc. Bi und 35,28 Proc. Te, aber kein Selen. Die Verfasser berechnen hieraus die Formel Bi_2Te_2S oder $2Bi_2Te_3 . Bi_2S_3$. Der Tetradymit von Schubkan enthält durchschnittlich: 4,31 Proc. S, 60,23 Proc. Bi und 35,43 Proc. Te, endlich nachweisbare, aber unwägbare Mengen Selen. Das Mineral zeigt also dieselbe Zusammensetzung wie das erste. Ein Cumberlander Tellurmineral (von den Verfassern Grünlingit genannt) ist zusammengesetzt aus 9,35 Proc. S, 79,06 Proc. Bi und 12,74 Proc. Te und enthält ebenfalls kein Selen. Die Verfasser ertheilen demselben die Formel Bi_4S_3Te oder:

```
          S
        /   \
      Bi —— Bi
Te <  |      |  > S
      Bi —— Bi
        \   /
          S
```

Der Constitutionsformel dürfte aber wohl kaum ein Bedeutung zukommen. *Ltm.*

J. Farbaky. Tellurerzeugung auf der k. ung. Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn [1]). — Aus Siebenbürger Tellurerzen wird das Tellur seit einiger Zeit in der Art gewonnen, dafs man die Erze in siedende concentrirte Schwefelsäure einträgt. Die letztere zersetzt aufser den Carbonaten des Calciums und Magnesiums auch die Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen. In Lösung geht neben dem Tellur auch Silber, während das Gold, sowie Quarz (ca. 60 Proc.) ungelöst bleiben. Das Reactionsproduct wird mit salzsäurehaltigem heifsen Wasser gelaugt, wodurch einerseits das Silber gefällt, andererseits alle TeO_3H_2 gelöst wird. In die filtrirte, in Folge ihres Kupfergehaltes grüne Lösung leitet man schweflige Säure so lange ein, bis alles Tellur niedergeschlagen ist. Der erhaltene Niederschlag stellt ein ziemlich unreines Tellur dar; dasselbe enthält zwar 86,3 Proc. Te, doch davon sind 6,2 Proc. als TeO_2 vorhanden, aufserdem sind in dem Rohtellur 6,3 Proc. Kupfer (als Tellurkupfer?), sowie kleine Mengen Arsen, Antimon, Mangan, Kalk, Magnesia, Kieselsäure etc. enthalten. Durch Einschmelzen dieses Rohtellurs in lutirten Tiegeln mit bestimmten Zuschlägen, welche der Verfasser nicht nennt, wird das Tellur in gegossene Stangen übergeführt, welche 94 bis 97 Proc. Tellur enthalten. *H.*

Přiwoznik. Ueber die Reinigung des Rohtellur [2]). — In Schemnitz wird Tellur von 94 bis 97 Proc. Reingehalt gewonnen;

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 11. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 113.

dieses Metall sieht stahlgrau aus und glänzend. Aus Lösungen von Telluroxysulfid in concentrirter Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser, aus Alkalitelluritlösungen durch Traubenzuckerlösung, aus Tellurkaliumlösungen durch den Sauerstoff der Luft und aus Lösungen der tellurigen Säure durch schweflige Säure das Tellur gefällt. Bei letzterer Operation mufs stark verdünnt werden, namentlich wenn die Lösung Chlor enthält, um alles Tellur zu fällen. Staudenmaier schlägt vor, die tellurige Säure erst durch Chromsäure zu Tellursäure zu oxydiren, diese umzukrystallisiren, wieder in Dioxyd zu verwandeln und im Wasserstoffstrome zu reduciren. Durch Redestillation des Tellurs im Wasserstoffstrome wird es schliefslich vollkommen gereinigt. Von anhaftenden anderen Metallen wird das Tellur durch Saigerung bei 400° getrennt. *Ltm.*

Masumi Chikashigé. Das Atomgewicht des japanischen Telluriums [1]). — Brauner hat angenommen, dafs die abnorme Stellung des Tellurs im periodischen System dadurch gedeutet werden könne, dafs in dem untersuchten Material ein bisher unbekanntes Element dem Tellur beigemengt sei. Es schien nun von Interesse, ein Material zu untersuchen, das ganz anderer Herkunft ist, als das bisher untersuchte ungarische und nordamerikanische Tellur. Divers, Shimosé und Shimidzu haben ein japanisches Vorkommen von Tellurschwefel beschrieben. Aus diesem Mineral wurde das Tellur abgeschieden und sorgfältig gereinigt. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte nach dem Verfahren von Brauner durch Wägung des Tetrabromids und des für die Fällung des Broms erforderlichen Silbers. Es ergaben sich in drei Bestimmungen die Zahlen 127,57 bis 127,61, im Mittel 127,59. Das Verhältnifs von $TeBr_4$ zu Ag war 4,1812, 4,3059, 4,5929 zu 4,0348, 4,1547 und 4,4319. Das Erz ist von Schwermetallen frei. Dafs das Tellur zusammen mit Schwefel und Selen auftritt, bestätigt die Zusammengehörigkeit der drei Elemente. *Bdl.*

René Metzner. Action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure. Azoture de tellure [2]). — Bei 200 bis 250° wird Tellurtetrachlorid durch trockenes Ammoniak langsam vollkommen zu Tellur reducirt: $3\,TeCl_4 + 16\,NH_3 = 3\,Te + 12\,NH_4Cl + 4\,N$. Bei 0° entsteht ein Additionsproduct des Tellurchlorids mit Ammoniak, nämlich $TeCl_4 . 3\,NH_3$. Dasselbe ist nicht zerfliefslich wie $TeCl_4$, es haucht aber Ammoniak aus und wird durch Wasser

[1]) Chem. Soc. J. 69, 881—884. — [2]) Compt. rend. 124, 32—35.

in tellurige Säure verwandelt. Beim Erhitzen der Substanz entweicht erst Ammoniak und dann sublimirt Chlorammonium und Tellurdichlorid ($TeCl_2$). Bei — 15° entsteht durch flüssiges Ammoniak ein Körper von der Zusammensetzung TeN. Dieser Körper ist von hellgelber Farbe, er explodirt durch Stofs und Erhitzen auf 200° ungemein heftig und bildet dabei eine schwarze Wolke von Tellur. Durch Wasser und Essigsäure wird diese Verbindung nicht zersetzt. Durch Potasche wird aller Stickstoff als Ammoniak abgegeben und kann quantitativ bestimmt werden. *Ltm.*

R. Metzner. Combinaisons des iodure et bromure tellurique avec les hydracides correspondants [1]). — Verfasser sättigte eine Lösung von telluriger Säure in wässeriger concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Kälte mit Jodwasserstoffsäure und erhielt so schwarze Nadeln, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen auf Thonplatten er durch die Analyse auf $TeJ_4 . HJ + 8 H_2O$ berechnet. Auf ganz analoge Weise erhielt er auch das Bromür mit der Zusammensetzung $TeBr_4 . HBr + 5 H_2O$. Die Verbindungen sind ziemlich unbeständig. Das Jodür zerfliefst an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, ohne Jodwasserstoff abzugeben, unter einer Glocke neben geglühter Potasche effloresc irt daraus ein violettes Pulver von Tellurtetrajodid. Das Bromür, welches bei — 5° auf Thonplatten getrocknet werden mufs, haucht an feuchter Luft Bromwasserstoff aus und zerfliefst. In einer Atmosphäre von Bromwasserstoff dagegen ist es beständig. *Ltm.*

R. Metzner. Action des chlorure et fluorure telluriques sur les hydracides correspondants [2]). — Verfasser behandelte eine Auflösung von Tellurchlorid in Chlorwasserstoffsäure bei — 30° mit gasförmiger Salzsäure und erhielt so feine citronengelbe Nadeln, denen er nach dem Trocknen auf Thon bei — 25° die Constitution $TeCl_4 . HCl + 5 H_2O$ zuschreibt. Der Körper verliert leicht Chlorwasserstoff. Durch Lösen von telluriger Säure in Fluorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung zur Trockne entsteht ein Syrup, der beim Abkühlen auf — 20° nach und nach lange Nadeln bildet, deren Zusammensetzung nach des Verfassers Analysen $2 TeFl_4 . 3 TeO_2 + 6 H_2O$ ist. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung hat Verfasser durch längeres Abkühlen und Reiben der Gefäfswände die Bildung einer anderen Verbindung beobachtet, die mit grofser Wärmeentwickelung verbunden ist, von der Zusammensetzung $TeFl_4 . TeO_2 + 2 H_2O$. Diese Oxyfluorüre werden durch Wasser zersetzt unter Bildung von telluriger Säure. Wärme

[1]) Compt. rend. 124, 1448—1451. — [2]) Daselbst 125, 23—26.

bewirkt Abspaltung von Fluorwasserstoff und Bildung von Tellurdioxyd. Ein Fluorhydrat des Tellurfluorids nach Analogie der Chlorüre und Bromüre zu erhalten ist auch bei noch so starker Abkühlung nicht gelungen. Die bei — 70° gebildeten Krystalle bestanden nur aus Tellurfluorid. *Ltm.*

Stickstoff.

A. Leduc. Sur les densités de l'azote, de l'oxygène et de l'argon et la composition de l'air atmosphérique [1]). — Durch die Entdeckung des Argons sieht sich Verfasser veranlaſst, seine früheren Dichtebestimmungen des *Stickstoffs* zu revidiren. Als Stickstoffquelle diente erstens die Zersetzung von Ammoniumnitrit in der Wärme. Das entweichende Gas enthält beträchtliche Mengen von Stickoxyden und von Ammoniak und wird gereinigt durch Ueberleiten des Gases über zur Rothgluth erhitztes Kupfer und schlieſslich über ebenfalls stark erhitztes CuO. Zweitens wurde N gewonnen aus Ammoniumnitrat. Das dann bei starkem Erwärmen entweichende Stickoxydul wird wie das vorbeschriebene Gasgemisch behandelt. Reinen Stickstoff erhält man ferner, wenn NO_2 durch glühendes Cu zersetzt wird oder aus Ammoniak und CuO bei Rothgluth, etwa gebildete Stickoxyde werden dann durch Ueberleiten über Cu zerstört. Das sorgfältig getrocknete Gas wurde in den evacuirten Kolben gebracht und die Dichten auf Luft bezogen zu 0,96717 gefunden, wobei die letzte Decimale nicht absolut sicher ist. — Für Sauerstoff, den Verfasser aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen oder durch Elektrolyse darstellt, hatte er früher 1,0506 gefunden, jetzt findet Verfasser den Werth 1,10523. — *Argon* und Stickstoff kommen nach den Untersuchungen von Lord Rayleigh, vom Verfasser und von Schloesing fils in der Atmosphäre stets in einem constanten Mischungsverhältniſs vor. Bezogen auf Wasserstoff = 1 berechnet sich dann für Argon $d = 19{,}80$. — Die atmosphärische Luft setzt sich getrocknet und von CO_2 befreit zusammen aus:

	N	O	Ar
Gewichtsprocente	75,5	23,2	1,3
Volumprocente	78,06	21,0	0,94

Mr.

G. Arth. Sur un appareil pour le dosage de l'azote libre dans le gaz de houille épuré [2]). — Der Verfasser hat, um die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Steinkohlengas nach Dumas zu ermöglichen, folgenden Apparat construirt. Das zu unter-

[1]) Compt. rend. 123, 804—807. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 427—432.

suchende Gas wird durch einen Dreiweghahn, dessen gabelförmiger Ansatz es gestattet, vorerst durch das Gas alle Luft aus der Zuleitung zu entfernen, in eine aus zwei über einander liegenden Glaskugeln bestehende Gaspipette gefüllt, welche von einem Wassermantel umgeben ist, damit die Temperatur möglichst constant gehalten werden kann. Ein angebrachtes Manometer zeigt den Druck an. Durch eine Drehung des Dreiwegehahnes kann man das Gas dann zur Verbrennung durch eine mit Kupferoxyd und einer reducirten Kupferspirale gefüllte Röhre leiten, welche durch einen Verbrennungsofen erhitzt wird, und die Verbrennungsgase werden in der bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas üblichen Weise aufgefangen. Der Dreiwegehahn steht noch mit einem ebenfalls auf einem Verbrennungsofen liegenden, mit Mangancarbonat gefüllten Rohre in Verbindung, welches dazu dient, das Verbrennungsrohr mit Kohlensäure zu füllen und nach der Verbrennung durch Kohlensäure die Verbrennungsgase zu verdrängen. Die Füllung und Entleerung der Gaspipette geschieht durch eine am unteren Ende mit einem Tubus versehene, mit Wasser gefüllte Flasche, deren Tubus mit dem unteren Ansatzrohr der Pipette durch einen Schlauch verbunden ist, in dem man die Flasche hebt beziehentlich senkt. *v. Lb.*

Carl Hermann Mehner. Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff [1]). (D. R.-P. Nr. 92810 vom 12. April 1895.) — Cyaniddämpfe, welche in einem elektrischen Schachtofen aus Alkali resp. Erdalkali, Kohle und Luftstickstoff gebildet werden, werden in einem mit Kohle beschickten Kühler condensirt und durch zugeleiteten Wasserdampf in Ammoniak und Carbonat zerlegt. Es ist die Einrichtung getroffen, dafs der Inhalt des Kühlers in den Ofen als frische Beschickung fällt, während das Ammoniak abgeleitet wird. Auf diese Weise sind die Gefahren der Cyanidfabrikation ausgeschlossen. *Bt.*

H. Mehner [2]) erhitzt bei seinem *Verfahren zur Darstellung von Nitriden* (des Bors, Siliciums, Magnesiums etc.) die Sauerstoffverbindungen mit Kohle im elektrischen Ofen und bläst Stickstoff hindurch. *Ps.*

F. v. Lepel. Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen [3]). — An einer ungefähr 2 bis 3 Liter fassenden Glasröhre befanden sich in einer am unteren Ende angebrachten Erweiterung eine tellerförmige Kathode und darüber

[1]) Patentbl. 18, 497. — [2]) D. R.-P. Nr. 88999 vom 15. Juni 1895, Cl. 12; Ref.: Ber. 29, 925. — [3]) Ber. 30, 1027—1030.

eine spitze Anode, während bei den vom Verfasser angestellten Versuchen ein Luftstrom durch die senkrecht stehende Röhre eingeblasen wird und ein Zerstäuber Flüssigkeit von oben her einspritzt. Die entweichenden Stickoxydgase werden von einem Thurm mit Kalihydrat aufgefangen. Die gebildete Salpetersäure läuft unten ab. Mit der gröfseren Länge des Funkens nimmt die Steigerung der Wirkung bald ab, wächst aber wieder bedeutend, wenn man für eine möglichst grofse Aureole sorgt. Dabei ist aber eine gewisse Geschwindigkeit des Luftstromes nöthig, damit die gebildete Säure nicht durch den Lichtbogen wieder zerstört werde. Die Form und das Material der Elektroden sind von Bedeutung, ebenso die eingespritzte Flüssigkeit, denn Magnesiumsulfat oder Calciumpermanganat, in dieser gelöst, beförderten die Salpetersäurebildung. Beimengung von Ozon im Luftstrome, wie Anwendung von Röntgenstrahlen waren ohne Wirkung. *v. Lb.*

O. Bleier. Ueber Stickstoffverbrennung [1]). — Das Verfahren beruht darauf, Stickstoff mit entsprechenden Mengen Sauerstoff in eine emaillirte Autoclave oder eine starkwandige Explosionspipette, welche verdünntes Alkali enthält, zu bringen und eine gröfsere Menge Knallgas hineinzupumpen. Nach der Explosion werden die gebildeten Oxyde des Stickstoffs durch Umschütteln zur Absorption gebracht und die Operation wird mit neuen Antheilen Knallgas wiederholt. *Bt.*

Rayleigh. Observations on the oxidation of nitrogen gas [2]). — Der Verfasser hat die Angaben von Davy, nach welchen bei der Elektrolyse von Wasser unter Luftzutritt der gelöste Stickstoff zu Salpeter- und salpetriger Säure oxydirt werden soll, weiter verfolgt, um auf diese Eigenschaft eine Methode der Darstellung von Argon zu gründen. Die Versuche führten zu keinem günstigen Ergebnifs, weshalb der Verfasser die Reaction unter dem Einflufs von elektrischen Entladungen bei Entfernung der Producte durch alkalihaltiges Wasser studirt. Es ergiebt sich hierbei, dafs die Oxydation des Stickstoffs durch beigemengten Sauerstoff in gröfseren Gefäfsen schneller vor sich geht. Eine begründete Erklärung läfst sich dafür nicht geben. Die Versuche über den Einflufs des Druckes lassen eine Proportionalität zwischen diesem und der in einem bestimmten Zeitintervall oxydirten Menge nicht erkennen, sondern es läfst sich nur so viel angeben, dafs eine Steigerung derselben der Verminderung der Menge der absorbirten Gase in kleinen Ballons entgegenwirkte. Bei Verwendung eines Apparates

[1]) Ber. 30, 1269. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 181—186.

mit geeigneter Absorptionsvorrichtung und bei etwa 2000 Volt liefs sich die Absorption eines Gemisches von 11 Thln. Sauerstoff und 9 Thln. Luft auf 25 ccm pro Wattstunde steigern. *Bt.*

H. Pauli [1]) unterzog die früher unter dem Namen „*Nitrogurete*“ von Grove beschriebenen, von demselben durch Elektrolyse einer Lösung von Chlorammon bezw. Ammonnitrat mit Anoden aus Zink, Kupfer und Silber erhaltenen angeblichen Stickstoffverbindungen dieser Metalle einer erneuten Untersuchung. Das angebliche Zinknitrid erwies sich als sehr poröses Metall, der Kupferniederschlag, wie schon Aslanoglou [2]) feststellte, als ein Gemenge von Metall und Oxydul. Bei der Elektrolyse von Ammonnitratlösung mit einer Silberanode wird an der Kathode zuerst Silberoxyd und dann metallisches Silber abgeschieden. Das Vorhandensein von Stickstoff konnte in keinem der Niederschläge nachgewiesen werden. *Wy.*

W. Hentschel. Ueber Chlorstickstoff [3]). — Der Verfasser berichtet über Versuche, welche mit Lösungen dieses Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt wurden, und welche ergeben haben, dafs die Zersetzlichkeit des Chlorstickstoffs, sowie die Wechselwirkung mit anderen Stoffen, z. B. mit Phosphor, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen explosionsartig stattfindet, bei geeignet gewählten Concentrationen in erheblich gemäfsigter Weise verläuft. Die Lösungen halten sich im Dunkeln resp. im zerstreuten Tageslicht tage- bis wochenlang, dagegen findet im Sonnenlicht Zersetzung statt, die von den verwendeten Lösungsmitteln am lebhaftesten beim Aether eintrat, während sonst der Einflufs der Natur des Lösungsmittels nicht zur Geltung kommt. Die Darstellung der Lösungen geschah durch Wechselwirkung zwischen gechlorter 5 proc. Natronlösung und 10 proc. Salmiaklösung und Aufnahme des Productes in den verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind schwefelgelb gefärbt und stark lichtbrechend. Die Benzollösung giebt beim Zerfall im Sonnenlicht Stickstoff und *Benzolhexachlorid*, Schmelzp. 157°. Die Schwefelkohlenstofflösung giebt beim Destilliren Chlorschwefel (Siedepunkt zwischen 130 bis 140°). Die Chloroformlösung giebt Chlor, Chlorwasserstoff und Ammoniumchlorid, dagegen kein Perchlormethan, aber anscheinend Aethanhexachlorid. In der ätherischen Lösung wird der Stickstoff zu Ammoniak reducirt, die Natur der übrigen Producte ist nicht ermittelt. Die Perchlormethanlösung bleibt durch gelöst bleibendes Chlor gelb

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 137—139. — [2]) JB. f. 1891, S. 566. — [3]) Ber. 30, 1434—1437.

gefärbt. Ueber die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs ist zu erwähnen, dafs dieselbe aus Gemischen zu bestehen scheint, welche mehr als 3 Atome Chlor auf 1 Atom Stickstoff enthalten. *Bt.*

W. Hentschel. Ueber die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs [1]). — Die Untersuchung, welche sich an die vorige Mittheilung anschliefst, betrifft die Ermittelung der Zusammensetzung der Producte, welche einen wechselnden Chlorgehalt ergeben hatten. Das Ergebnifs ist, dafs es bei Verwendung entsprechender Mengen von $NaOCl$ und NH_4Cl leicht gelingt, den normalen Chlorstickstoff, NCl_3, zu gewinnen. Bei Anwendung überwiegender Mengen von Hypochlorit findet Entwickelung von Chlor statt, welches vom Chlorstickstoff gelöst wird. Für die Reaction stellt der Verfasser das Schema:

$$2\,NH_4Cl + 7\,NaOCl = NCl_3 + 6\,NaCl + NaNO_3 + 4\,H_2O$$

auf. (Im Original ist wohl versehentlich NaCl für 6 NaCl angegeben. Ref.) Die Stickstoffbestimmungen wurden in einem geeigneten Apparat durch Messung des bei der Zersetzung durch Belichtung einer bekannten Menge der Benzollösung entwickelten Stickstoffs ausgeführt, die Chloranalysen durch Glühen der Substanz mit Kalk oder durch Schütteln mit Normalammoniak und Titriren des Ueberschusses vom letzteren mit Schwefelsäure. Bei dieser Methode ist eine Correction nöthig, weil nur sieben Achtel des Chlors zum Nachweis gelangen. *Bt.*

W. Hentschel. Zweckmäfsige Gewinnung von Chlorstickstoff [2]). — Im Anschlufs an das oben gegebene Verfahren theilt der Verfasser mit, dafs für unterchlorigsaures Natrium auch Chlorkalk verwendet werden kann, wenn die Lösung mit hinreichender Menge Salzsäure versetzt und nach folgender Vorschrift gearbeitet wird. Zu 3 Litern einer Chlorkalklösung, welche auf 1 Liter 22,5 g wirksames Chlor enthält, bringt man in einer 5 Liter-Stöpselflasche durch einen in der Mitte der Flüssigkeit mündenden Trichter unter gelindem Bewegen so viel (etwa 300 ccm) 10 proc. Salzsäure, bis eine Probe auf Zusatz von 20 proc. Ammoniumchloridlösung keine Gasentwickelung mehr giebt. Darauf werden 300 ccm der letzteren Lösung zugegeben und nach leisem Bewegen wird der Inhalt der Flasche mit 300 ccm Benzol eine halbe Minute, event. unter Verhüllung der Flasche mit einem schwarzen Tuche, kräftig durchgeschüttelt. Nach geeigneter Trennung der beiden Flüssigkeiten resultiren etwa 290 ccm einer 10 proc. Chlorstickstofflösung. *Bt.*

---

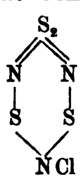
[1]) Ber. 30, 1792—1795. — [2]) Daselbst, S. 2642.

J. W. Mallet. Note on the Constitution of the so-called „nitrogen iodide“ [1]). — Das Atomverhältnifs Stickstoff zu Jod im explosiven Jodstickstoff ist nach dem Verfasser durchaus nicht immer 1:2, sondern oft auch 1:3. Verunreinigung mit Jodoform scheint dem Verfasser durch das Waschen mit Alkohol und Aether ausgeschlossen. *v. Lb.*

W. Muthmann und E. Seitter. Untersuchungen über den Schwefelstickstoff [2]). — Die Untersuchung schliefst sich an die Mittheilung von Muthmann und Clever [3]) über die Halogenverbindungen des Schwefelstickstoffs an. 1. *Schwefelstickstofftetrachlorid*, $N_4S_4Cl_4$, durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelstickstoff in Chloroform, bildet gelbe, zersetzliche Nadeln [vergl. Andreocci [4])]. 2. *Thiotrithiazylchlorid*, N_3S_4Cl, entsteht beim Erwärmen von Schwefelstickstoff mit Schwefelchlorür oder in noch reinerem Zustande durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff. 5 g des letzteren werden mit 20 g Acetylchlorid am Rückflufskühler gekocht, wobei ein gelbes, einheitliches Krystallpulver mit den von Demarcay [5]) angegebenen Eigenschaften entsteht. Erwähnenswerth ist, dafs die Verbindung beim Kochen mit Alkohol unter Zugabe von alkoholischem Alkali eine intensiv violettrothe Färbung giebt. Trockenes Ammoniak wird absorbirt, bewirkt aber heftige Explosion. Beim Einleiten in eine Chloroformlösung wird ein Gemenge von Chlorammonium und Schwefelammonium abgeschieden, während Schwefelstickstoff gelöst bleibt. 3. *Thiotrithiazylnitrat*, $N_3S_4NO_3$, wird durch Lösen des Chlorids in ganz concentrirter Salpetersäure und Eindunsten der gelben Flüssigkeit im Vacuum in schwefelgelben, durchsichtigen, bis 1 cm langen Prismen, welche aufserordentlich explosiv sind, erhalten. An der Luft sind dieselben unbeständig, in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löslich, welche sich durch Abscheiden eines amorphen, schwarzen Körpers (hauptsächlich S) trübt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. 4. *Thiotrithiazylbromid*, N_3S_4Br, entsteht in entsprechender Weise, wie das Chlorid, auch aus diesem durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Brom. Es ist ein goldgelbes, luftbeständiges Krystallpulver, verpufft beim Erhitzen, giebt beim Kochen mit Wasser NH_4Br, S und SO_2, mit verdünntem Alkali NH_3, Alkalibromid, Thiosulfat und Sulfid. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Clever und Muthmann aufgefundenen Product der Zersetzung der Verbindung $N_4S_4Br_4$ an

[1]) Proc. Chem. Soc. 96/97, Nr. 175, S. 55. — [2]) Ber. 30, 627–631. — [3]) JB. f. 1896, S. 421. — [4]) Daselbst, S. 423. — [5]) JB. f. 1880, S. 268; f. 1881, S. 186.

der Luft. 5. *Thiotrithiazyljodid* fällt als ziegelrother Niederschlag aus, wenn eine Lösung des Chlorids in Eiswasser mit einer eiskalten Lösung von Jodkalium versetzt wird. Mikroskopische Krystallnadeln, welche gegen Feuchtigkeit aufserordentlich empfindlich sind. Es entsteht auch durch directe Einwirkung von Jod auf das Chlorid und erleidet gleiche Zersetzung wie dieses und das Bromid. 6. *Thiotrithiazylrhodanid*, N_3S_4CNS, entsteht in gleicher Weise wie das Jodid. Grofse, hellbronzefarbene, lebhaft glänzende Krystallblätter, welche luftbeständig nnd in Benzol und Chloroform leicht löslich sind. — Die Verfasser äufsern die Ansicht, dafs die Verbindungen sich von einem Radical N_3S_4 ableiten, und dafs die Constitution durch das Schema



ausgedrückt wird. *Bt.*

S. Takabayaski. Ueber die giftige Wirkung der Ammoniumsalze auf Pflanzen [1]). — Aus einer Reihe von Untersuchungen, die Verfasser mit Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumcarbonat und Natriumsulfat anstellte, geht hervor, dafs die Ammoniumsalze auf die phanerogamen Pflanzen einen schädlichen Einflufs ausüben, wenn Zucker nicht in genügender Menge vorhanden ist. Diese Wirkung läfst sich vielleicht dadurch erklären, dafs der Zucker das schädliche Ammoniak in das indifferente Asparagin verwandelt, und dafs deshalb bei gut genährten Pflanzen eine giftige Wirkung nicht zu bemerken ist. *Mt.*

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft. Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser [2]). (D. R.-P. Nr. 95421.) — Das Verfahren bezweckt die Isolirung von Ammoniak aus den Gas- und Dampfgemischen, welche beim Behandeln von Gaswasser mit Kalk unter Zuleitung von gespanntem Dampf entstehen und im Wesentlichen Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Empyreume und Wasserdampf enthalten. Der letztere wird im oberen Theile des Zersetzungsgefäfses verdichtet, die Kohlensäure durch Kalkmilch absorbirt, welche in gerade hinreichender Menge nach dem Gegenstromprincip zugeführt wird. Schwefel wird hierbei nicht in wesentlichem Betrage gebunden, dagegen beim Leiten

[1]) Imper. Univ. College of Agricult. Bullet. **3**, 265—274; Chem. Centr. **68**, II, 864—865. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 789.

des gekühlten Gasgemisches durch kalte Kalkmilch, welche in geringem Ueberschufs zugeführt wird. Die Empyreuma werden durch den darauf folgenden Oelwäscher und durch Kohlefilter aufgenommen. Zur Vermeidung von Verlust an Ammoniak wird die Calciumcarbonatlauge in den Colonnenapparat geleitet. *Bt.*

Carl Pieper, Berlin, Fellner u. Ziegler, Bockenheim-Frankfurt a. M. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Stoffen in continuirlichem Betrieb[1]). (D. R.-P. Nr. 93705 vom 10. November 1896.) — Der nach dem durch Patent Nr. 87061[2]) geschützten Verfahren beim Trockenprocefs gewonnene Dampf wird für das Dämpfen des stickstoffhaltigen Koks verwendet und zu dem Zweck durch mehrere Dämpfapparate geleitet. *Bt.*

Carl Pieper, Berlin, und Fellner u. Ziegler, Bockenheim-Frankfurt a. M. Verfahren zur Verarbeitung stickstoffhaltiger Stoffe[3]). [D. R.-P. Nr. 93706 vom 10. November 1896, Zusatz zum Patent Nr. 87061[4])]. — Die Ausführung jenes Verfahrens gestaltet sich derart, dafs die Gase des Schwel- und Dämpfprocesses gesondert abgeleitet und behandelt werden. Erstere werden auf trockenem Wege vom Staub befreit und dann werden die condensirbaren Bestandtheile entfernt. Die Gase des Dämpfprocesses, welche frei von Theer sind, werden durch eine Waschvorrichtung vom Staub befreit und auf Ammoniak verarbeitet. *Bt.*

Carl Pieper, Berlin. Verfahren zur Verarbeitung stickstoffhaltiger Substanzen auf Ammoniak und Koks nach Patent Nr. 87061[5]). (D. R.-P. Nr. 93746 vom 17. December 1896.) — Das Verfahren nach Patent Nr. 87061 wird dahin abgeändert, dafs der zugeführte Dampf vorwiegend nur mit dem entschwefelten Rohstoff in Berührung kommt. Dies wird erreicht durch Anwendung eines Apparates, in welchem der stetig zugeführte Strom von stickstoffhaltigem Kalk von dem Dampfstrom gekreuzt wird. Durch diese Abänderung soll die Dauer des Processes abgekürzt und die Ausbeute an Ammoniak erhöht werden. *Bt.*

F. O. Matthiefsen. Zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe[6]). (D. R.-P. Nr. 93397.) — Melasseschlempe von geeigneter Concentration wird mit Glühmasse, welche aus Bauxit und Schlempekohle oder roher Pottasche hergestellt wird und neben Verunreinigungen und überschüssiger Thonerde vor-

[1]) Patentbl. 18, 658. — [2]) Daselbst 17, 447. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst 18, 658. — [5]) Daselbst. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 572—573; Chem. Ind. 20, 225; L. Sternberg, New Yersey; Engl. Pat. Nr. 7002 vom 31. März 1896.

wiegend Alkalialuminat enthält, und frischem Bauxit in einem Mischapparat gemischt, bis die Masse die geeignete Beschaffenheit angenommen hat, dafs daraus Ziegel geformt werden können. Letztere werden bei 100 bis 110° getrocknet, in Stücke gebrochen und geglüht. Hierbei werden die flüchtigen Stickstoffbasen in Ammoniak übergeführt, welches in geeigneter Weise durch die unten gelegene Oeffnung abgesaugt und gebunden wird. Der Glührückstand hat wesentlich die gleiche Zusammensetzung wie die aus Schlempekohle und Bauxit hergestellte Masse und kann nach gehöriger Zerkleinerung wieder zum Vermischen mit Melasseschlempe verwendet werden. *Bt.*

E. Riegler. Ueber eine neue, sehr empfindliche Reaction auf Ammoniak, Ammoniumsalze und alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche mit starken Basen Ammoniak geben [1]. — 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 10 bis 15 Tropfen p-Diazonitranilin stark geschüttelt und dann tropfenweise 10 proc. Natronlauge zugefügt, wobei nach jedem Tropfen einige Augenblicke gewartet wird; ist Ammoniak zugegegen, so erscheinen in der Flüssigkeit rothgelbe Wolken; bei weiterem Schütteln färbt sich die Flüssigkeit je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks gelb, gelbroth oder roth. Giebt man weiter Schwefelsäure im Ueberschufs hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit und nach starkem Schütteln sammelt sich an der Oberfläche eine Masse, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus gelben, nadelförmigen Prismen besteht. Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol und beim Versetzen dieser Lösung mit einigen Tropfen Aetznatron färbt sie sich intensiv rothviolett. Diese Reaction ist für Ammoniak sehr charakteristisch und empfindlich und eignet sich zum Nachweis des Stickstoffs in allen Verbindungen, welche mit starken Basen Ammoniak liefern. So färben sich alle albuminoiden Stoffe intensiv roth, ebenso alle Alkaloide, wenn Ammoniak frei wird. Zur Darstellung des Diazoreagens erhitzt man 1 g Paranitranilin mit 20 ccm destillirten Wassers und 2 ccm Salzsäure, bis Alles gelöst ist, fügt unter starkem Schütteln 160 ccm Wasser hinzu, läfst erkalten und versetzt mit 20 ccm einer 2,5 proc. Natriumnitritlösung; nach kurzem Schütteln ist Alles gelöst. Das Reagens trübt sich mit der Zeit, ist aber nach der Filtration lange verwendbar. *Hf.*

Adolf Mayer. Ueber den Werth des Schornsteinrufses als

[1] Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 307; Bull. Societatii de Sciinte din Bucuresei 6, 335.

Düngemittel und die richtige Art, seinen Werth zu bestimmen[1]. — Reiner Torfrufs enthielt bei einem Aschengehalt von 22,6 Proc. volle 8 Proc. Stickstoff, aber nur 4,6 Proc. in der Form von Ammoniak. Die übrigen 3,4 Proc. des Stickstoffs sind gröfstentheils als Pyridinbasen vorhanden. Diese Beobachtung hat insofern praktisches Interesse, als man zur Grundlage des Düngerwerthes des Rufses die Ammoniakbestimmung und nicht die des Gesammtstickstoffs gelten lassen mufs, da die Pyridinbasen wohl kaum als brauchbare Nährstoffe anzusprechen sind. *Mt.*

D. Vitali. Ueber den Nachweis von freiem Ammoniak in Vergiftungsfällen[2]. — Die betreffenden Flüssigkeiten und die zerhackten Eingeweide werden bis zum Verschwinden jeder alkalischen Reaction destillirt und zwar unterhalb 100°, um eine Dissociation der etwa gegenwärtigen Ammoniumsalze zu verhüten. Im Destillat wird durch Chlorcalcium das kohlensaure Ammonium und durch kohlensaures Blei das Schwefelammonium zersetzt. Aus dem Filtrat wird das Ammoniak abermals abdestillirt. In den beiden Destillationsrückständen läfst sich das etwa in Form von *Ammoniumsalzen* (Chlorid oder Sulfat) enthaltene Ammoniak durch Destillation mit Magnesia nachweisen. Etwa gegenwärtiger Harnstoff bleibt hierbei unverändert. *Brt.*

D. Vitali. Ueber den Nachweis von freiem Ammoniak und von Ammoniumsalzen in Vergiftungsfällen[3]. — Es wurde bereits auf Grund einer anderen Quelle über den Inhalt dieser Arbeit berichtet[4]. — Nur sei nachgetragen, dafs sich Ammoniumsalze bei gewissen Krankheiten in etwas gröfserer Menge im Organismus vorfinden, weshalb man nur bei Vorliegen relativ grofser Quantitäten jener Salze auf eine Vergiftung schliefsen darf. Auch ist die Untersuchung nur bei frischen Leichen entscheidend, da bei der Verwesung Ammoniak entsteht. *Brt.*

Märcker. Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs mit Magnesia oder Natron[5]. — Es hat sich als gleichbedeutend erwiesen, ob man Ammoniumsalze enthaltende *Düngemittel* der Destillation mit Magnesia und Wasser oder mit Natronlauge unterwirft. Die Magnesia darf aber keine gröfsere Menge von Carbonat enthalten, es sei denn, dafs man bei der Titrirung des übergegangenen Ammoniaks einen Indicator anwende (wie Congoroth), welcher durch Kohlensäure nicht be-

---

[1]) J. f. Landw. 45, 7—9. — [2]) Ann. chim. farm. 25, 160—161 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 68, I, 443—444; Boll. chim. farm. 36, 33—37. — [4]) Siehe vorstehendes Referat. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 49, 11—15.

einfluſst wird, wenn man mit Natronlauge zurücktitrirt. Bei der Untersuchung von Düngern, welche neben Ammoniumsalzen auch organische Stickstoffverbindungen enthalten, liefert die Anwendung von Natronlauge etwas zu viel Ammoniakstickstoff. *Brt.*

Ed. Donath und K. Pollak. Ueber die Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser[1]). — Da bei der azotometrischen Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser das entwickelte und als Ammoniakstickstoff betrachtete Gasvolumen durch die gasförmigen Reactionsproducte der Einwirkung der bromirten Lauge auf die Rhodanverbindungen des Gaswassers vermehrt wird, so erhält man nach der azotometrischen Methode stets höhere Werthe als nach der Destillationsmethode und ist deshalb die azotometrische Methode zur Werthbestimmung des Gaswassers für Erzielung genauer Resultate nicht zu verwenden; hier ist nur die Destillationsmethode am Platze. *Hf.*

H. Bunte und P. Eitner. Untersuchung von flüssigem Ammoniak des Handels[2]). — Zum Zweck der Untersuchung wird die Bombe mit dem Ventil nach unten gestellt. Dann wird an letzteres ein Messingrohr gasdicht angeschraubt. Dieses trägt unten eine Ringplatte mit einem Lederring, gegen welchen ein Glasschliff einer mit zwei Hähnen versehenen Pipette von 75 ccm Inhalt durch eine Verschraubung fest angepreſst werden kann. Erst öffnet man beide Hähne und läſst die Luft durch Ammoniak verdrängen. Dann schlieſst man den äuſseren Hahn und läſst flüssiges Ammoniak einströmen, bis die Pipette ungefähr zwei Drittel voll ist, dann wird die Pipette und die Bombe geschlossen und erstere abgenommen und gewogen. Dann läſst man in einem Zeitraum von vier bis sechs Stunden das Ammoniak durch gewogene, mit trockenem Kalihydrat gefüllte Absorptionsröhrchen unter Quecksilber ausmünden. Die Pipette wird dann auf 70 bis 80^0 erhitzt, während ein trockener Luftstrom durchgesaugt wird, welcher nach der Pipette wieder ein Absorptionsrohr mit Kalihydrat passirt. Die Gewichtszunahme der Absorptionsröhrchen giebt das Gewicht der flüchtigen Verunreinigungen und des Wassers an, während die nicht flüchtigen als in Alkohol und Aether unlösliche Masse in der Pipette zurückbleiben. *v. Lb.*

A. Lange u. J. Hertz. Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks[3]). — Es handelt sich um das durch Druck ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 555—557. — [2]) Chem. Centr. **68**, I, 770—771; J. f. Gasbel. **10**, 174—175. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **1897**, S. 224—228.

flüssigte Ammoniak. Dies hinterläſst beim freiwilligen Verdunsten einen Rückstand, welcher neben eisenhaltigen Mineralstoffen öfters auch etwas Maschinenöl enthält. Fast immer ist auch kohlensaures Ammonium zugegen. Auſserdem wurde Pyridin und seine höheren Homologen vorgefunden, ferner Naphtalin, Acetonitril, Aethylalkohol, Benzol, Wasser. *Brt.*

Karl Urban. Ueber einige volumetrische Untersuchungsmethoden des technischen flüssigen Ammoniaks[1]. — Die Bunte-Eitner'sche Methode, bei welcher die Probe unter Druck aus der Bombe in ein geschlossenes Gefäſs übergeführt wird, läſst sich in der Praxis anwenden, wenn zum Auffangen des flüssigen Ammoniaks unter Druck eine Pipette von folgender Construction verwendet wird. Dieselbe ist starkwandig und faſst ca. 70 ccm; ihr cylindrischer Körper von 30 mm lichter Weite verengt sich an einem Ende bis zum Hahn zu einer 5 bis 6 cm langen Röhre von ca. 5 mm lichter Weite und ist mit einer vom unteren Ende der engen Röhre ausgehenden Theilung in Cubikcentimeter versehen, der enge, etwa 1 ccm fassende Theil ist in $^1/_{20}$ ccm getheilt. Man kann so das flüssige Ammoniak, wie auch den Rückstand messen. Das zum Umrechnen des Volumens in Gewicht erforderliche specifische Gewicht wurde mit derselben Pipette durch Wägung eines bestimmten Volumens flüssigen Ammoniaks ermittelt. Der nach dem freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks in dem verengten Theile der Pipette verbleibende Rückstand wurde nach einiger Zeit bei ca. 30° erwärmt, um das darin gelöst gebliebene Ammoniak auszutreiben, hierauf gemessen und gewogen; das specifische Gewicht desselben war 0,8; bei Fabrikaten mit höherem Wassergehalt ist das spec. Gew. 0,9. *Hf.*

J. W. Mallet. On the solubility of ammonia in water at temperatures below 0° C.[2]. — Das Verfahren, welches der Verfasser befolgt hat, besteht in der Sättigung von concentrirten wässerigen Lösungen von Ammoniak mit diesem Gase in graduirten cylindrischen Gefäſsen, welche mit einem Kältegemisch von Schnee und Salzsäure umgeben sind. Abgelesene Volume werden in ein mit Wasser gefülltes Gefäſs entleert und deren Gewichtszunahme, sowie Ammoniakgehalt titrimetrisch bestimmt. 1 g Wasser löst unter 743 bis 744,5 mm Druck bei:

— 10°	— 20°	— 30°	— 40°
1,115	1,768	2,781	2,946 g Ammoniak.

[1]) Chemikerzeit. 21, 720. — [2]) Chem. News 76, 305—307.

Unterhalb derjenigen Temperatur (— 3,9°), bei welcher die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrat $NH_4 . OH$ entspricht, ist die Löslichkeit gröſser, als die Bestimmungen zwischen — 40 bis — 4° durch Extrapolation ergeben. Der Verfasser deutet die Erscheinung durch die Annahme, daſs eine Lösung der Zusammensetzung $NH_4 . OH$ noch gasförmiges Ammoniak aufnimmt resp. mit flüssigem Ammoniak (Kochpunkt — 33,7°) mischbar ist. Ein ausgesprochener Knick in der Löslichkeitscurve ist jedoch nicht mit Sicherheit festzustellen. Ein festes Hydrat hat sich auch bei — 40° nicht ausgeschieden. — Die Dichten der Lösungen sind bei — 30° 0,718, bei — 40° 0,731, bezogen auf Wasser von 4°. *Bt.*

S. Gutmann. Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und Ammoniak und die Dampfdichte des trockenen Salmiaks [1]). — Der Verfasser berichtet über Versuche, welche er zur Prüfung der von Baker [2]) gemachten Angabe, daſs Chlorwasserstoff und Ammoniak bei möglichst vollkommenem Ausschluſs von Feuchtigkeit sich nicht vereinigten und trockener Salmiak bei 360° undissociirt verdampfte, unternommen hat. — Die Versuche zur Ermittelung einer Umsetzung zwischen diesen Gasen und Phosphorpentoxyd, welches als Trockenmittel verwendet wurde, ergaben, daſs sorgfältigst getrocknetes Ammoniak schon nach zwei und Chlorwasserstoff nach fünf Tagen zum groſsen Theil absorbirt wird. In letzterem Falle ist jedoch erwiesen, daſs die Absorption um so langsamer vor sich geht, je trockener das Gas ist, und daſs der Vorgang anfangs sehr langsam vor sich geht, mit der Zeit rasch zunimmt, und daſs gegen Ende des Versuches wieder Verlangsamung eintritt. Wahrscheinlich findet die Reaction $2 P_2O_5 + 3 HCl = 3 HPO_3 + POCl_3$ statt. Die vom Verfasser erzielte Trockenheit konnte die Vereinigung zu NH_4Cl nicht hindern, wenngleich eine Verminderung der Reactionsgeschwindigkeit zu beobachten war. Die Versuche der Dampfdichtebestimmung ergaben, daſs auch dann, wenn der Salmiak monatelang getrocknet war, vollständige Dissociation eintrat. Die Apparate bestanden ausschlieſslich aus Glasverbindungsstücken. *Bt.*

Zur Herstellung eines *Sprengstoffes aus Ammoniumperchlorat und brennbaren Stoffen* empfiehlt O. F. Carlson [3]) ferner folgende Mischungen: 1. Holzkohlenpulver (60 Thle.) und Ammonperchlorat (470 Thle.); 2. Rohrzucker (1710 Thle.) und Ammonperchlorat (5640 Thle.); 3. Dinitrobenzol (168 Thle.) und Ammonperchlorat

---

[1]) Ann. Chem. 299, 267—286. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 611; JB. f. 1893, S. 235. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 21, 704.

(470 Thle.). Mischungen, die 1. nahe kommen, sind weniger brisant, als Dynamit; solche, die 2. am meisten gleichen, nähern sich in Bezug auf Brisanz dem Dynamit, und die 3. gleichenden Gemische übertreffen in dieser Hinsicht noch das Dynamit. *Sdt.*

Ludwig Kelbetz fand ein *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter und Seifen* [1]). Kohlenstoff- und wasserstoffreiche organische Substanzen geben mit Ammoniaksalpeter gemischt brisante Sprengstoffe. Als solche organischen Stoffe haben sich die Fettkörper gut bewährt, doch haften ihnen immer noch gewisse Nachtheile an; z. B. sind sie sehr schwer zur Detonation zu bringen. Diese Nachtheile lassen sich vermeiden, wenn man statt derselben fettsaure Salze, wie *Natron-*, *Kalk-* oder *Zinkseifen* verwendet. Man rechnet auf 100 Thle. Ammonnitrat bis zu 10 Thle. Seife. Noch entzündlicher wird der Sprengstoff, wenn man ihm einige Procente Kohlenstoff zusetzt. *Sdt.*

P. Melikoff u. L. Pissarjewsky. Ammoniumhyperoxyd [2]). — Dieses ist das Product der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak bei tiefen Temperaturen, etwa — 20°. Die Ausbeute an der sich abscheidenden schweren, wenig beweglichen Flüssigkeit ist um so gröfser, je niedriger die Temperatur gehalten wird, da im anderen Falle ein reichlicher Zerfall in die Componenten eintritt. Alkalien wirken darauf unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Alkalisuperoxyd. Das Ammoniumsuperoxyd reagirt stark alkalisch, ist leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich und reizt die Haut. Die wässerige Lösung zersetzt sich unter Bildung geringer Mengen Ammoniumnitrit und allmählich zunehmender, schliefslich stürmisch werdender Sauerstoffentwickelung. Wird ein Gemisch der ätherischen Lösung der Componenten in feste Kohlensäure eingetaucht, so scheiden sich nadelförmige Blättchen ab, welchen die Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2 + 10H_2O$ zukommt. Die Menge des Krystallwassers ist in anderen Proben wechselnd, dagegen das Verhältnifs von $(NH_4)_2O_2$ und H_2O_2 constant. *Bt.*

J. Proude und W. H. Wood. Versuche über die Bildung von sog. Ammoniumamalgam [3]). — Die von Wetherill gefundene Thatsache, dafs Natriumamalgam mit wässeriger Ammoniaklösung kein „Ammoniumamalgam“ bildet, ermöglicht den Nachweis von Ammoniumsalzen selbst neben Ammoniak. Lösungen von Phenol

[1]) D. R.-P. Nr. 94408; Monit. scientif. 11 [666], 103; Franz. Pat. Nr. 257309. — [2]) Ber. 30, 3144—3146. — [3]) Chem. News 73, 54.

und Pyrogallol in Ammoniak verhalten sich wie Ammoniumsalze, nicht aber mit Ammoniak vermischte Lösungen von Natriumphosphat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat. Geschmolzenes Ammoniumsulfat, -nitrat und -acetat geben mit Natriumamalgam kein Ammoniumamalgam, ebenso wenig Lösungen von Ammoniumchlorid, -oxalat, -acetat, -benzoat, -tartrat und -succinat in absolutem (!) oder rectificirtem Alkohol oder Methylalkohol. Gutes Ammoniumamalgam schwimmt auf Aether, kann also höchstens eine Dichte von 0,730 haben. *S.*

Oscar Loew. Physiological Action of Amidosulphonic acid[1]). — Oscar Loew hat physiologische Wirkungen der Amidosulfonsäure geprüft. Die Calcium- und Natriumsalze dieser Säure wurden in der Verdünnung von 0,05 bis 0,1 Proc. mit einer mineralischen Nährlösung zur Ernährung von Phanerogamen, Algen, niederen Pilzen, niederen Wasserthieren etc. verwendet. Die verschiedenartig variirten Versuche haben eine ausgesprochen schädliche Wirkung der Amidosulfonsäure auf die Phanerogamen bewiesen. Algen und niedere Pilze können dagegen in einem solchen Nährboden gedeihen. Man hat aber constatirt, dafs auch für diese niederen Gewächse Amidosulfonsäure als Stickstoffquelle nicht so geeignet wie das schwefelsaure Ammon ist. Amidosulfonsaure Salze sind auch für niedere Thiere, wie Infusorien, Rotatorien und andere, ebenfalls für Wirbelthiere, unschädlich. *Wr.*

E. Divers und T. Haga[2]) berichteten über *Amidosulfosäure.* — Zur Darstellung der Säure wird Nitrit sulfonirt, das Product hydrolysirt und die neutralisirte Lösung mit concentrirter Schwefelsäure ausgefällt. Mit Mercurinitrat und Amidosulfosäure entsteht ein in verdünnter Salpetersäure unlöslicher, in Alkalilaugen löslicher *Niederschlag*, $(H_2NSO_3HgO)2Hg \,.\, 2H_2O$. In alkalischer Lösung kann $Hg_3N_2(SO_3K)_2(OH)_2 \,.\, 2H_2O$ als vorhanden angenommen werden. Mit Amidosulfosäure versetzte Lösung von Silbernitrat giebt auf Zusatz von Kalilauge einen *ockergelben Niederschlag*, $AgHNSO_3K$, welcher von viel Wasser unter Bildung einer colloidalen braunen Lösung (von Silberoxyd?) zersetzt wird. Amidosulfosäure schmilzt bei 205° und erstarrt ohne Gewichtsverlust oder -zunahme zu einer glasigen Masse, die jedoch aus molekularen Mengen von *Ammoniumpyrosulfat* und *Ammoniumpyroimidosulfonat* mit noch 7 bis 10 Proc. unveränderter Amidosulfosäure besteht. Das *Baryumsalz*, $Ba(SO_3NH_2)_2$, zersetzt sich

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1662—1664. — [2]) Chem. News 74, 277.

beim Erhitzen nach folgender Gleichung: $3\,Ba(SO_3NH_2)_2 = 3\,BaSO_4 + HN(SO_3NH_4)_2 + NH_3 + NS + N$; merkwürdig ist die Bildung von *Schwefelstickstoff*, NS. *Sm.*

C. A. Lobry de Bruyn[1]) berichtete über das *freie Hydrazin*. — Die freie Base kann nach zwei Methoden dargestellt werden. Die erstere besteht darin, dafs man das in Methylalkohol gelöste *Chlorhydrat*, $N_2H_4.HCl$, durch eine äquivalente Menge Natriummethylat unter Ausschlufs von Feuchtigkeit zersetzt, den Alkohol abdestillirt und schliefslich das Hydrazinhydrat mit Hülfe von Baryumoxyd zerlegt. Wegen der umständlichen Bereitung des Hydrazinchlorhydrats aus dem Hydrazinsulfat verwendet Lobry de Bruyn nun eine zweite Methode, nach welcher Hydrazinsulfat direct in das Hydrat umgewandelt wird. Man zersetzt 1 kg des Sulfats, gelöst in heifsem Wasser, durch äquivalente Mengen von Aetzkali oder Aetznatron und destillirt bis zu dem Moment, wo das Uebergehende 1 bis 2 Proc. Hydrazin enthält. Zu dem Rückstand setzt man das gleiche Volum Alkohol, um das gebildete Alkalisulfat abzuscheiden. Das von jenem befreite Filtrat wird fractionirt, der übergehende Alkohol, sowie die Antheile oberhalb 115° für sich aufgefangen. Nach nochmaliger Fractionirung destillirt man den bei 115° übergegangenen Antheil unter einem Druck von 100 bis 150 mm; Ausbeute an Hydrat befriedigend. Das so erhaltene Hydrat giefst man in Portionen von 5 ccm unter Abkühlen auf das Baryumoxyd[2]); der benutzte Kolben aus Glas hat einen 50 ccm langen Hals, welcher, rechtwinklig gebogen, direct mit dem Kühler verbunden ist. Man erhitzt den Inhalt des Kolbens einige Stunden auf 110 bis 120° im Glycerinbade, worauf man unter einem Druck von 150 bis 100 mm abdestillirt, welchen Druck man zuletzt auf 50 bis 40 mm sinken läfst; während der Destillation circulirt im Apparat trockener Wasserstoff. Die in einer Kältemischung aufgefangene Base enthält noch 3 bis 4 Proc. Wasser. Um letzteres zu entfernen, kocht man die Base (100 g) mit neuen Mengen Baryumoxyd (50 g) in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff. Nach halbstündigem Kochen destillirt man über freiem Feuer unter 200 bis 150 mm Druck, die Analyse des Productes bestätigt dessen Reinheit. — Das *freie Hydrazin* schmilzt bei 1,4° und zeigt das Phänomen der Ueberschmelzung; es siedet in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre bei 56° (71 mm

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 174—179. — [2]) Z. B. befinden sich 510 g Baryumoxyd in einem Kolben von 600 ccm Inhalt; es wurden nun nach und nach 170 g des Hydrats eingegossen.

Druck), bei 113,5° (761,5 mm Druck) und bei 134,6° (1490 mm Druck). Sein specifisches Gewicht ist:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}014.$$

Eykmann, welcher den Refractionsindex des Hydrazins bestimmte, findet:

	n_β	n_α	A	$\beta-\alpha$
	1,47988	1,46953	1,45693	0,01035
Formel von Gladstone . .	15,18	14,86	14,46	0,33
Formel von Lorentz . . .	8,99	8,82	8,62	0,17

$d = 1{,}0114$, $t = 17{,}8^0$ $MV = 31{,}64$ [1]).

Brühl erhielt damit übereinstimmende Werthe. Nach Reicher ist die Lösungswärme des Hydrazins 37,8 cal., die des Hydrats 19,2 cal., man hat also $N_2H_4.H_2O$ 18.6 cal. Hydrazin mischt sich in allen Verhältnissen mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amylalkohol; jedoch ist es in den anderen üblichen Solventien wenig oder kaum löslich. Wie das Hydroxylamin löst es mehrere Salze; es lösen 100 Thle. Hydrazin bei 12,5 bis 13°:

12,2 Thle. $NaCl$	21,7 Thle. KNO_3
8,15 „ KCl	81,1 „ $Ba(NO_3)_2$
56,4 „ KBr	135,7 „ KJ

22,6 Thle. $NaNO_3$.

Beim Zusammenbringen mit Chlornatrium wird Wärme frei und beim Abkühlen erstarrt das Ganze; die krystalline Masse, vielleicht eine Verbindung des Hydrazins mit Chlornatrium, enthält 40 Proc. $NaCl$. Ammoniumsalze werden von der Base unter Erwärmen und Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Bleinitrat löst sich ebenfalls in der Base unter Temperaturerhöhung; ein weifses Pulver scheidet sich ab und die Flüssigkeit verwandelt sich in

[1]) Daraus berechnet sich für die Gruppe „NH_2“:

	β	α	A	Disp.
Formel von Gladstone . .	7,59	7,43	7,23	0,16
Formel von Lorentz . .	4,50	4,41	4,31	0,091

Zahlen, die so gut wie identisch sind mit denjenigen, welche Eykmann für „NH_2“ aus den Messungen des *Pentamethylendiamins* ableitete. Die Bindung „N—N“ ist also ohne Einflufs auf die Constanten des Stickstoffs.

eine weiſse Masse. Das freie Hydrazin ist ein beständiger Körper, der auch bei 300 bis 350° keine merkliche Zersetzung erleidet; erst bei 360° tritt geringe Zersetzung ein; die *kritische Temperatur* liegt ungefähr bei 380°, der *kritische Druck* ist nach Bertram B. Boltwood 145 Atm.; die Beständigkeit des Hydrazins bei hoher Temperatur ist abhängig vom Druck. Die Zersetzung der Base durch Erhitzen vollzieht sich nach den Gleichungen:

$$2 N_2H_4 = N_2 + H_2 + 2 NH_3 \text{ und } 3 N_2H_4 = N_2 + 4 NH_3.$$

Hydrazin besitzt sehr stark reducirende Eigenschaften. Mit *Chlor* entflammt es sich; ebenso ist die Einwirkung von *Brom* und *Jod* sehr energisch. Entzündet, brennt es mit violetter Flamme. An trockener, kohlensäurefreier Luft oxydirt es sich langsam unter allmählichem Verdampfen [1]). Pulverförmiger *Schwefel* wirkt kräftig auf die Base unter Temperaturerhöhung:

$$2 N_2H_4 + S = 2 NH_3 + H_2S + N_2.$$

Aehnlich wirkt gelber *Phosphor*. Bei Luftabschluſs findet keine Gasentwickelung statt; aus der sich bräunenden Flüssigkeit scheiden sich bräunliche Flocken (P_3H, P_4H_2 ?) ab. Bei Luftzutritt entsteht *unterphosphorige Säure* in groſser Menge, welche beim Erhitzen auf 60 bis 80° nicht entflammenden Phosphorwasserstoff, PH_3, entwickelt. *Natriummetall* färbt sich in Berührung mit Hydrazin erst blau, dann grün; nach einiger Zeit tritt heftige Reaction ein; es entwickelt sich Wasserstoff und Ammoniak unter Abscheidung brauner Flocken. Ferner reagiren Bichromat, Permanganat, Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd heftig mit der freien Base. — Bemerkenswerth ist, daſs die Siedepunkte und die specifischen Gewichte des *freien Hydrazins* und seines *Hydrats* so nahe bei einander liegen; Siedep. 113° resp. 119 bis 120°; spec. Gew. $1{,}014\left(d\,\frac{15^0}{15^0}\right)$ resp. $1{,}0305\left(d\,\frac{21^0}{21^0}\right)$. *Sm.*

J. W. Brühl. Hydrazin, Wasserstoffsuperoxyd, Wasser [2]). — Die Untersuchung bezweckt, eine experimentelle Stütze beizubringen für die vom Verfasser geäuſserte Ansicht über die Constitution des Wasserstoffsuperoxyds [3]), nach welcher diese nicht durch HO–OH, sondern durch das Symbol HO : OH ausgedrückt wird. In naher Beziehung hierzu steht die Thatsache, daſs die Werthe der Atomrefraction und -dispersion vom Wasser zum

[1]) Umhüllt man die Kugel eines Thermometers mit Filtrirpapier und befeuchtet dies mit ½ ccm Hydrazin, so steigt die Temperatur spontan auf 100°, wobei ein Geruch nach Ammoniak sich bemerkbar macht. — [2]) Ber. 30, 162–172. — [3]) Ber. 28, 2847.

Wasserstoffsuperoxyd und von diesem zum molekularen Sauerstoff stetig zunehmen. Die Untersuchung erstreckt sich zunächst auf die Ermittelung der Atomrefraction und -dispersion in Verbindungen mit wachsendem Sauerstoffgehalt vom Typus $R.CH_2-OR$, $RCH(OR)_2$; $RC(OR)_3$, $C(OR)_4$, um festzustellen, ob die stetige Zunahme der Werthe dieser Eigenschaften auf einen höheren Gehalt an Sauerstoff zurückzuführen ist. Die Versuche ergeben, dafs das bei den erwähnten Verbindungen nicht zutrifft, dafs daher das Verhalten der Stoffe H_2O, H_2O_2 und O_2 jedenfalls nicht durch steigenden Sauerstoffgehalt zu erklären ist. Des Weiteren erstreckt sich die Arbeit auf die Prüfung der Frage, ob die Uebertragung der Ansichten des Verfassers auf das Hydrazin mit den physikalischen Eigenschaften dieses Stoffes oder von Derivaten desselben im Einklang steht. Wäre das Hydrazin aufzufassen als $H_2N{\equiv}NH_2$, so würde der Wechsel in der Bindungsweise des Stickstoffs in dem jedenfalls als Verbindung anzusehenden Hydrat $H_3N{=}NH_2OH$ in einem Unterschied des beobachteten und des durch Summirung aus den Componenten gebildeten Werthes der Atomrefraction zum Ausdruck kommen. Dies trifft thatsächlich nicht zu. Es kann somit geschlossen werden, dafs die Verbindungen vom Typus R_2N-NH_2 resp. R_2N-OH einen bemerkenswerthen Unterschied gegenüber H_2O_2 zeigen, insofern bei jenen die Refraction gleich der Refractionssumme der Bestandtheile ist. Die durch Subtraction der Werthe der betreffenden Aequivalente von der Refraction der Verbindungen ermittelte Atomrefraction des Stickstoffs stimmt mit dem aus Ammoniak gefundenen gut überein. Die Atomrefraction von molekularem N ist im Gegensatz zu den erwähnten Verhältnissen beim Sauerstoff kleiner. Diese Thatsachen stehen in gewisser Beziehung zu dem aufserordentlich verschiedenen chemischen Verhalten der beiden Elemente, wie ja auch das verschiedene chemische Betragen des Diazostickstoffs durch einen anderen Werth der Atomrefraction zum Ausdruck kommt. *Bt.*

M. Dennstedt und W. Göhlich. Eine einfache Art der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure [1]. — Die Untersuchung betrifft die experimentelle Prüfung der Frage, ob Argon als dreiwerthiger Stickstoff aufgefafst werden könne. Das Product der Oxydation von Stickstoffwasserstoffsäure im Kohlensäurestrome mit verdünnter Permanganatlösung kann, mit Sauerstoff gemischt, in Oxyde des Stickstoffs übergeführt werden und besteht somit

[1]) Chemikerzeit. 21, 876—877.

aus reinem Stickstoff. — Ferner theilen die Verfasser eine Methode der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure mit, welche zu Demonstrationszwecken geeignet ist. Eine Lösung von 5 g *Hydrazinbisulfat* wird zu einer solchen von 3,3 g Kaliumnitrit (Gesammtvolum etwa 200 ccm) unter Kühlung gegeben und nach Beendigung der hierbei stattfindenden lebhaften Gasentwickelung wird destillirt. Die übergehende Säure kann durch wiederholte Destillation concentrirt werden. Die Verfasser empfehlen die zur Neutralisation des freien Alkalis und die zur Zersetzung des Nitrits nöthige Menge Schwefelsäure zuzusetzen. Die entweichenden Gase enthalten Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffoxydul. Der Vorgang läfst sich nicht durch ein einfaches Reactionsschema ausdrücken. *Bt.*

A. Schattenfroh. Ueber die Wirkung der stickstoffwasserstoffsauren Salze auf pflanzliche Mikroorganismen [1]). — Verfasser hat zur Ergänzung und Erweiterung der Untersuchungen von Loew die Wirkung des Natrium- und Ammoniumsalzes der Stickstoffwasserstoffsäure auf Mikroorganismen geprüft und kommt dabei zu demselben Ergebnifs wie Loew. Genannte Salze wirken wachsthumshemmend, und zwar ziemlich gleichmäfsig auf Schimmel-, Sprofs- und Spaltpilze. Innerhalb der letzteren zeigen sich kleine Differenzen, die kaum von grofser Bedeutung sein dürften. Als Culturflüssigkeit wurde für Schimmel- und Sprofspilze Bierwürze, für die Bacterien- und Cladothrixarten Peptonfleischwasser verwendet und wurden durch Vermischen mit wässerigen N_3Na- resp. N_3NH_4-Lösungen Concentrationen von 1 bis $^1/_{20}$ pro Mille hergestellt. Die stark antiseptische Wirkung dieser Salze schliefst eine Assimilation ihres Stickstoffs durch die niederen Lebewesen aus. *Tr.*

E. Divers u. T. Haga. Economic preparation of hydroxylamine sulphate? [2]). — Die Methode besteht in der Einwirkung von SO_2 bei —2 bis —3° auf eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit (2 Molekel) und Natriumcarbonat (1 Molekel) bis zum Eintritt saurer Reaction. Durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und beim Erwärmen geht das zunächst entstandene Oximidosulfonat in Oxyamidosulfonat und Bisulfat über. Ersteres giebt bei höherer Temperatur Hydroxylaminsulfat und Bisulfat. Der Einflufs der Temperaturerhöhung äufsert sich in beträchtlicher Vermehrung der Umsetzungsgeschwindigkeit; bei 70° verläuft der

[1]) Arch. Hyg. 27, 231—233. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 553; Chem. News 75, 181.

Vorgang etwa in drei Wochen, bei 80 bis 85° in fünf und bei 90 bis 95° in zwei Tagen. Beim Erhitzen bis zum Kochen treten jedoch Verluste ein. Nach Beendigung dieser Reaction wird die Lösung mit Na_2CO_3 neutralisirt und nach Abfiltriren von dem aus der concentrirten Flüssigkeit abgeschiedenen Natriumsulfat auf Hydroxylaminsulfat verarbeitet. Ausbeute ist nahezu quantitativ. — Kaliumnitrit ist zu demselben Zweck nicht so geeignet, da Kaliumsulfat vom Hydroxylaminsulfat schwieriger zu trennen ist. *Bt.*

A. Angeli. Sopra l'acido nitroidrossilamminico[1]). — Die Verbindung, deren Na-Salz der Verfasser schon früher[2]) durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt und als Nitrohydroxylamin bezeichnet hat, fafst der Verfasser nach ihrem Verhalten als zweibasische Säure als Nitrohydroxylaminsäure auf. An Stelle von Na- oder K-Aethylat kann eine alkoholische Lösung der betreffenden Hydroxyde angewendet werden. Der Verfasser vermuthet, dafs die Reaction in einer Abspaltung von Wasser besteht: $C_2H_5ONO\,\boxed{O\ H_2}\,N.OH$, da es ihm gelungen ist, durch Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrobenzol bei Gegenwart von alkoholischem Natron eine Verbindung, farblose Nadeln mit dem Schmelzp. 59°, der Zusammensetzung $C_6H_6N_2O_2$ zu erhalten, welche mit dem von Bamberger aus Phenylhydroxylamin und salpetriger Säure gewonnenen Nitrosophenylhydroxylamin in ihren Eigenschaften übereinstimmt. Zwischen den Auffassungen über die Constitution zieht der Verfasser diejenige als hypothetisches Nitrosamin einer Säure $HN(OH)_2$, nämlich $ON.N(OH)_2$ der anderen, der untersalpetrigen Säure entsprechenden

$$(OH)N{-}N(OH) \quad \text{(beide N über } O \text{ verbunden)}$$

vor, da mit ersterer das allgemeine Verhalten, besonders auch die leichte Zersetzbarkeit der Säure in Einklang zu bringen ist. Dabei ist es wohl möglich, dafs den Salzen eine andere Constitution zukommt, ein Fall, welcher von Hantzsch und Schulze für Phenylnitromethan erwiesen und in zahlreichen Fällen von anderen Autoren wahrscheinlich gemacht worden ist. *Bt.*

E. Baur. I. Ueber die Leitfähigkeit des Nitramids[3]). — Die Bestimmung der Leitfähigkeit des Nitramids bei 0° hat für Verdünnungen, welche zwischen $v = 1{,}941$ und $v = 63{,}105$ liegen,

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 357—367. — [2]) Daselbst 26, II, 17; JB. f. 1896, S. 418. — [3]) Ann. Chem. 296, 95—100.

die Werthe $\mu = 0,5205$ bis 1,126 ergeben. Die Zersetzung des Nitramids bedingt ein Sinken des letzteren Werthes nach 15 Minuten auf 1,042. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den Angaben von Hantzsch und Kaufmann[1]), welche μ_{32} zu 1,95 und μ_{64} zu 1,69 gefunden haben. Der grofse Unterschied ist möglicher Weise auf eine Verunreinigung des Präparates der letzteren mit Salpetersäure zurückzuführen, da schon 0,15 bis 0,3 Proc. hinreichen würden, um diese Steigerung der Leitfähigkeit zu begründen. — Ein Vergleich der Leitfähigkeit des Nitramids und der der Essigsäure bei 0°, für welche 100 $k = 0,00168$, ergiebt, dafs ersteres nicht, wie Hantzsch angiebt, 500-, sondern nur etwa 5- bis 6 mal schwächer als Essigsäure ist. Die Thatsache, dafs die Endleitfähigkeit des Nitramids nicht bestimmt und somit die Constante nicht berechnet werden kann, führt der Verfasser darauf zurück, dafs das Mononatriumsalz, mit dessen Hülfe jener Werth ermittelt werden könnte, nicht existirt. Somit ist der Unterschied der Leitfähigkeit des Nitramids und der untersalpetrigen Säure, $\mu_{64} = 2,98$, so erheblich, dafs die Beziehung der beiden Stoffe nicht auf die Auffassung als Syn- resp. Antidiazohydrat beschränkt ist, sondern ebenso gut in Structurisomerie bestehen kann. — Der Verfasser hat ferner die Leitfähigkeit von Nitroharnstoff und Nitrourethan bei 0° bestimmt zu:

$v =$	16	32	64	128	256	512
Nitroharnstoff	—	9,24	12,88	18,31	25,45	35,55
Nitrourethan	15,8	22,23	30,87	42,25	57,31	—

Bt.

Johannes Thiele. II. Zur Constitution des Nitramids[2]). — An die obige Abhandlung von Baur anknüpfend, discutirt der Verfasser die Beobachtungen, welche gegen die von Hantzsch[3]) befürwortete Formel HON=N.OH und für die von Thiele und Lachmann[4]) aufgestellte $H_2N.NO_2$ sprechen. Die Eigenschaft des Nitramids, mit Alkalien unter Bildung von N_2O und H_2O zu zerfallen, führt der Verfasser auf eine Umlagerung zu vorübergehend beständigen Salzen MN.NO.OM zurück. Mit dieser Ansicht steht die Beobachtung in Einklang, dafs substituirte Nitroamine, z. B. das Nitrohydroxylamin von Angeli (s. S. 548), beständige Salze bilden. Gegen die Auffassung von Hantzsch spricht die Thatsache, dafs Nitramid mit Aminen und Phenolen nicht gekuppelt werden kann. Gegen die in nachstehender Arbeit

[1]) Ann. Chem. **292**, 317; JB. f. 1896, S. 409. — [2]) Ann. Chem. **296**, 100—110. — [3]) Daselbst **292**, 340; JB. f. 1896, S. 409. — [4]) Ann. Chem. **288**, 273.

angeführten Argumente, dafs Nitramid den Amidrest nicht enthalte, hebt der Verfasser hervor, dafs die Eigenschaften der Gruppe NH_2 durch die damit verbundenen Gruppen SO_2, CO, NO_2 resp. in verschiedenem Grade beeinflufst werden. — Für die Auffassung Thiele's spricht die Beobachtung v. Pechmann's, dafs Nitramid mit Diazourethan Stickstoffäther neben anderen Verbindungen giebt. Die Zurückführung der Constitution der Nitramine durch Hantzsch auf die allgemeine Formel

$$RN—N.OH \atop \diagdown O \diagup$$

ist mit verschiedenen Umlagerungen, z. B. der Bildung von Methylnitramin aus $CH_3.N.(NO_2).COOC_2H_5$ und der Umwandlung von Phenylnitramin in $C_6H_5N.(NO_2).CH_3$, nur unter Annahme tiefgreifender Umlagerung vereinbar. Gegen die von Hantzsch benutzte Formulirung der Bildung von Nitrourethan aus Urethan und Salpetersäure, welcher die Auffassung der Wirkungsweise der letzteren nach dem Schema

$$O{=}N—N.OH \atop \diagdown O \diagup$$

zu Grunde liegt, macht der Verfasser mehrere Einwände, nach welchen ein Schlufs auf die Constitution des Nitramids nach jener Reaction nicht gezogen werden könne. *Bt.*

A. Hantzsch. Bemerkungen über Nitramid[1]). — Der Verfasser hebt hervor, dafs die von Baur erwähnten Hantzsch'schen Leitfähigkeiten von Nitramid nur qualitativen Charakter haben und daher an Genauigkeit den Bestimmungen des genannten Autors nachstehen. Dagegen ist die von Baur geübte Ableitungsweise der Stärke des Nitramids und der Essigsäure durch Vergleich der entsprechenden Leitfähigkeiten unrichtig und führt zu falschen Folgerungen. Vielmehr läfst sich bei Schätzung der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions des Nitramids berechnen, dafs Nitramid 40- bis 50 mal so schwach als Essigsäure ist. Aus den Beobachtungen des Verfassers über das Verhalten der Lösungen der Salze gegen Phenolphthaleïn kann jedoch der Schlufs gezogen werden, dafs Nitramid eine mit Kohlensäure vergleichbare Säure ist. Gegen die Argumente von Thiele führt der Verfasser an, dafs die Spaltung des Nitramids in Salpetersäure und Ammoniak nicht erwiesen und dafs salpetrige Säure, welche nach Thiele[2]) aus Nitramid entstehen kann, ein Spaltungsproduct von Körpern ist, welche die Gruppe NOH enthalten. Der Zerfall des Nitramids in alkalischer Lösung ist auch von der untersalpetrigen Säure bekannt. Der Vergleich der salzbildenden Nitro-

---

[1]) Ann. Chem. 296, 111—119. — [2]) Ber. 29, 693.

paraffine mit den nicht salzbildenden Sulfonen führt zu der vom Verfasser aufgestellten Auffassung der Constitution, da nur Isonitrokörper Salze bilden. Die auf die Beobachtung von v. Pechmann und auf die Producte der Alkylirung begründeten Schlüsse hält der Verfasser für unzutreffend, dagegen die aus den Löslichkeitsverhältnissen gezogenen Schlüsse über die Beziehung zur untersalpetrigen Säure aufrecht. Die vom Verfasser geübte Formulirung der Einwirkung von Salpetersäure auf Amide und Imide führt zu entsprechenden Producten, wie bei Verwendung von salpetriger Säure. So giebt diese:

$$R_2:NH \longrightarrow R_2N.NO \quad \text{und} \quad RNH_2 \longrightarrow R(NN).OH$$

und Salpetersäure

$$R_2:NH \longrightarrow R_2N.NO_2 \quad \text{und} \quad RNH_2 \longrightarrow R(NON).OH.$$ *Bt.*

A. Hantzsch. Verwandlung von Nitrosohydroxylamin in untersalpetrige Säure[1]. — Der Inhalt dieser Mittheilung deckt sich mit dem in der Einleitung der Abhandlung von Hantzsch und Sauer (s. nachstehendes Ref.) Erwähnten. *Bt.*

A. Hantzsch und A. Sauer. Ueber Isonitramine und deren Spaltung in untersalpetrige Säure[2]. — Gegenstand der Untersuchung bildet die Feststellung der Constitutionsverhältnisse der untersalpetrigen Säure, welche nach Hantzsch und Kaufmann[3]) jedenfalls als Antidiazodihydrat aufzufassen ist, von welcher es aber auch Derivate der monomolekularen Formel HNO giebt und für welche gemäfs der Bildung aus Hydroxylamin und salpetriger Säure die Auffassung als Nitrosohydroxylamin HN(NO)(OH) ebenfalls Berechtigung hat. Die drei Formeln werden verknüpft durch die zwischen den Gruppen –N:N(OH) und –HN–NO bestehenden Beziehungen, welche unter geeigneten Bedingungen durch Wanderung des Wasserstoffs in einander übergehen. Somit stellen sich die Verhältnisse für diese Verbindungen dar durch die Formeln:

$$\begin{array}{c} HON \\ | \nwarrow \\ NOH \end{array} = \begin{array}{c} HONH \\ | \\ NO \end{array} ; \quad \rightleftharpoons \begin{array}{c} HONH \\ \searrow | \\ NO \end{array} = \begin{array}{c} ONH \\ \\ HNO \end{array}$$

Den Beweis für diese Annahmen suchen die Verfasser durch eine der Ueberführung der nitrocarbaminsauren Salze in Nitramid entsprechende Umwandlung eines primären Isonitramins in untersalpetrige Säure (Isonitramid) zu bringen. Da thatsächlich aus Isonitraminen, welchen folgende möglichen Formeln zugeschrieben werden:

---

[1]) Ber. 30, 2356—2358. — [2]) Ann. Chem. 299, 67—99. — [3]) Daselbst 292, 317; JB. f. 1896, S. 410.

$$RN\langle{}^{NO}_{OH};\quad RN\langle\!\langle{}^{NOH}_{O}\quad \text{und}\quad RN\text{—}NOH, \text{(verbunden über O)}$$

untersalpetrige Säure, welcher die Gruppe HON= zukommt, entsteht, aus einer der Gruppirungen:

$$RN\diagup^{NO}\quad \text{resp.}\quad \text{—R—}\underset{\overset{|}{O}}{N}\text{—},$$

somit nicht entsprechende mit H, sondern eine Verbindung mit der Gruppe HON–, leiten die Verfasser eine Bestätigung der Ansicht von Hantzsch ab, dafs von den zwischen H, N und O möglichen Gruppirungen nur die Gruppe HON– stabil ist. Die Uebertragung dieser Anschauungen auf das Nitramid stützt die von Hantzsch für dasselbe vertretene Hydroxylformel. Das Isonitramin, welches die Umsetzung ergab, ist *Dimethylnitrosooxyharnstoff*, welcher durch Alkalien bei 0° fast augenblicklich umgewandelt wird nach dem Schema:

$$CO<{}^{N(CH_3)_2}_{N_2O_2H} + HOH = NH(CH_3)_2 + CO_2 + H_2N_2O_2.$$

Ueber die untersalpetrige Säure theilen die Verfasser noch mit, dafs dieselbe durch Säuren nicht in N_2O_3 und NH_3 zersetzt wird, das früher beim Zersetzen von Silberhyponitrit gefundene NH_3 rührt vielmehr von einer durch Fällen mit Ammoniak stattgefundenen Verunreinigung her. — Die von Thum[1]) behauptete Möglichkeit der Bestimmung von untersalpetriger Säure mit Permanganat ist nach den Ergebnissen der Verfasser nicht zutreffend, es treten vielmehr durch Zersetzen der Säure in Stickoxydul und Wasser erhebliche Verluste ein. — Die von Wislicenus und Paal angegebene Bildung der untersalpetrigen Säure aus NH_2OH und HNO_2 geht besonders gut in methylalkoholischer Lösung von statten, noch reichlicher aber aus Oxyharnstoff. *Bt.*

V. Thomas. Action des oxydes d'azote sur le chlorure et bromure ferreux[2]). — Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Ferribromid hat der Verfasser ganz entsprechende Beobachtungen gemacht wie im Falle des Chlorids[3]). Das Bromür nimmt NO auf und bildet nach Ansicht des Verfassers eine Verbindung, welche auf eine Molekel Stickoxyd fünf oder sechs Molekel Fe_2Br_4 enthält, und welche in trockener Luft beständig ist, sowie auch im

---

[1]) JB. f. 1893, S. 393. — [2]) Compt. rend. 124, 366—368; vgl. JB. f. 1896, S. 413. — [3]) Compt. rend. 121, 128.

Vacuum kein Gas abgeben soll. Die Versuche, durch Anwendung eines Lösungsmittels zu einem krystallisirten Product zu gelangen, verliefen ergebnifslos. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den reinen Eisensalzen dadurch, dafs letztere die Eigenschaft haben, nitrose Gase zu absorbiren unter Bildung von Nitrohalogenverbindungen der Zusammensetzung: $2 Fe_2Cl_4, NO_2$ resp. $2 Fe_2Br_4, NO_2$. In trockener Luft sind dieselben beständig, bei vielen Umsetzungen zersetzen sie sich in die Componenten. In Wasser sind sie mit röthlicher Farbe löslich; Alkalien fällen aus diesen Lösungen schwarzes Eisenoxyd. *Bt.*

Edward Divers. Zur Kenntnifs der untersalpetrigen Säure[1]). — In der Abhandlung von Hantzsch und L. Kaufmann[2]) wird die Entdeckung der untersalpetrigen Säure Maumené zugeschrieben. Die gleiche Behauptung stellt Thum[3]) auf. Verfasser verwahrt sich gegen diese Aeufserung und erklärt nachdrücklich, dafs er der ausschliefsliche und unabhängige Entdecker der Hyponitrite sei. Verfasser polemisirt weiter gegen Hantzsch und Kaufmann und verweist auf eine Abhandlung von Haga und ihm über „Oxyamidosulphonates and their Conversion into Hyponitrites" [4]). *Mt.*

Aage Kirschner. Beitrag zur Chemie der untersalpetrigen Säure[5]). — Nach der von Divers und Haga angegebenen Methode hat der Verfasser einige bisher nicht untersuchte Salze dargestellt, über die Folgendes zu erwähnen ist. Um die Verunreinigung des Silbersalzes durch Silbersulfit zu umgehen, wird Wasserstoffsuperoxyd verwendet, welches die schweflige Säure oxydiren soll, ohne die untersalpetrige Säure zu zerstören. Die Salze von Ba, Sr und Ca hat der Verfasser durch Lösen des Ag-Salzes in Ammoniak und Versetzen mit dem Nitrat des betreffenden Metalles in krystallinischem Zustande erhalten von der Zusammensetzung: $Ba(NO)_2, 4 H_2O$; $Sr(NO)_2 5 H_2O$ und $Ca(NO)_2 4 H_2O$. — Das Bleisalz wird gefällt beim Vermischen von Natriumhyponitrit- mit Bleiacetatlösung als weifser, amorpher Niederschlag (wohl ein basisches Salz), welcher in gelbe Krystalle von der Zusammensetzung des normalen Salzes übergeht. Beim Erhitzen erleidet dieses explosionsartige Zersetzung. Das Kupfersalz ist amorph, lichtgrün, in Wasser schwer, in verdünnten Säuren und Ammoniak löslich. Die Formel ist $Cu(NO)_2 . Cu(OH)_2$. Das Silbersalz kann durch Verdünnen einer gesättigten Lösung in concentrirtem

[1]) Ann. Chem. 295, 366—370. — [2]) JB. f. 1896, S. 408. — [3]) JB. f. 1893, S. 393. — [4]) JB. f. 1889, S. 408. — [5]) Chemikerzeit. 21, 169—170.

Ammoniak mit Wasser in kleinen Krystallen erhalten werden. Beim Oxydiren mit Permanganat soll eine Molekel untersalpetrige Säure nur ein und nicht, wie Thum angiebt, vier Atome Sauerstoff gebrauchen. *Bt.*

M. Paul Sabatier. Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu et sur quelques uns de ses sels[1]). — Bei der Wechselwirkung zwischen einer Cuproverbindung und Nitrosulfonsäure, in Schwefelsäure gelöst, entsteht eine purpurblaue Lösung, deren Farbe der Verfasser auf die Bildung des Cuprisalzes der Nitrosodisulfonsäure zurückführt. Zur Darstellung der Säure verfährt Verfasser so, dafs er in Schwefelsäure (ungefähr von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$), welche mit SO_2 gesättigt ist, ein Gasgemisch von Stickoxyd und Sauerstoff einleitet. Nach einiger Zeit erfolgt unter gleichzeitiger Entwickelung von NO eine intensive Blaufärbung. Die Reaction formulirt der Verfasser in zwei Phasen: $2NO + O + 2SO_2 + H_2O = 2[NO(SO_3H)] = NO + NO(SO_3H)_2$. Die Säure, deren Lösungen blau gefärbt sind, erleidet durch Schwefelsäure, schweflige Säure und Stickoxyd Zersetzung, welche bei Steigerung der Temperatur lebhafter wird. Durch Oxydationsmittel wird die Verbindung zersetzt; das Oxydationspotential liegt etwa zwischen dem der Salpetersäure und dem von Jod-Jodkalium, erstere oxydirt die Säure zu Nitrosulfonsäure, aus Jodkalium wird Jod abgeschieden. Durch Auflösen von Oxyden und Carbonaten der meisten Metalle findet Zersetzung statt, hingegen bildet sich mit Cupricarbonat oder -hydrat eine blauviolette, mit Ferrihydrat eine rothviolette Lösung. — Die Säure und die Salze entstehen durch Anwendung der geeigneten Reductionsmittel auf Nitrosulfonsäure, welche der Verfasser durch Auflösen von etwas salpetrigsaurem Natrium in grofsem Ueberschusse von Schwefelsäure herstellt. Alle Kupferoxydulsalze, ebenso metallisches Kupfer geben direct die erwähnte blaue Lösung. Quecksilber, Silber, Zinn, Aluminium, Antimon, Cadmium und Blei bewirken ebenfalls Bildung der Säure. Kobalt scheint unter Bildung eines unbeständigen Kobaltisalzes einzuwirken. Neben zahlreichen anderen Reductionsmitteln reagiren auch Alkohol, Aether und Glycerin in sichtbarem Betrage auf Nitrosulfonsäure. Eisen und Ferrosalze lösen sich zu schön roth gefärbter Lösung, Ferrisalze werden nicht verändert. Der Verfasser ist der Meinung, dafs der Nachweis von Salpetersäure durch Ferrosalze auf die Bildung des Ferrisalzes der Nitrosodisulfonsäure zurückzuführen ist. —

[1]) Bull. soc. chim. 17/18, 782—791.

Schweflige Säure ist bei geeigneter Verdünnung der Nitrosulfonsäure mit Wasser Reductionsmittel und giebt demgemäfs zur Entstehung der blauen Lösung Anlafs. — Auf eine Lösung von Kupfersulfat in concentrirter Schwefelsäure wirkt, wie Desbassins de Richemont bereits angegeben hat, NO ein, nach dem Verfasser etwa nach dem Schema: $3\,NO + CuSO_4 + 3\,H_2SO_4 = NO(SO_3)_2Cu + 2\,(NO_2.SO_3H) + 2\,H_2O$. In entsprechender Weise verhalten sich Ferri- und Ferrosulfat. *Bt.*

M. Goldschmidt. Darstellung von Formiaten und Nitriten [Engl. Pat. Nr. 17066 vom 12. Sept. 1895[1])]. — Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium- resp. Natriumoxyd unter Druck entsteht das Formiat. Dieses giebt beim Erhitzen mit Nitrat bei Gegenwart der freien Base Nitrit. Letzteres entsteht ebenso bei der directen Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nitrat und die Base in der Hitze. (Im Original ist bei der letzteren Reaction Kohlensäure für Kohlenoxyd angegeben.) *Bt.*

Balzer und Co. Zur Herstellung von Alkalinitrit [D. R.-P. Nr. 97407[2])]. — Es werden in ein in einer gufseisernen Schale befindliches geschmolzenes Gemenge von 500 kg Natronsalpeter und 500 kg Aetznatron 225 kg fein gepulvertes Gufseisen eingetragen; nach fünf- bis sechsstündiger Einwirkung wird mit Wasser ausgelaugt, vom Eisenoxyd abfiltrirt und das Nitrit zur Krystallisation gebracht. *Bt.*

L. G. Paul-London. Improvements in the manufacture of nitrites of soda and potash [Engl. Pat. Nr. 4743 vom 3. März 1896[3])]. — Nach diesem Verfahren werden 100 Thle. Na-Nitrat mit 40 Thln. Aetznatron in einer eisernen Pfanne geschmolzen und allmählich 14 Thle. Schwefel eingetragen, wobei die Temperatur unter der Entzündungstemperatur des Schwefels gehalten wird. Darauf wird die Temperatur erhöht, bis die Schmelze zu schäumen beginnt, und so lange erhalten, bis der Inhalt der Pfanne homogen geworden ist. Für die Herstellung von Kaliumnitrit werden entsprechende Mengen der betreffenden Salze verwendet. Die Trennung des Nitrits vom Sulfat geschieht durch fractionirte Krystallisation. *Bt.*

A. Knop. Zur Darstellung von Nitriten [D. R.-P. Nr. 93352[4])]. — 31 kg Koks werden in 120 kg geschmolzenes Aetznatron eingerührt und ausgegossen. Die Schmelze wird in Stücken in ein

[1]) Chemikerzeit. 21, 100. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 702. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 142. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 572; Chemikerzeit. 21, 1084 (Amer. Pat. Nr. 595178).

geschmolzenes Gemisch von 300 kg Salpeter und 120 kg 90 proc. Aetznatron eingetragen. Die unter mäfsigem Schäumen verlaufende Reaction ist nach drei bis vier Stunden beendet. Die Ausbeute entspricht nahezu dem theoretischen Betrage. *Bt.*

G. Denigès. Reagentien zur Entdeckung der salpetrigen Säure[1]). — An Stelle von Metaphenylendiamin, welches auch mit unterchlorigsauren und unterbromigsauren Salzen reagirt und durch Luft ziemlich schnell oxydirt wird, werden folgende Verfahren vorgeschlagen: 1. 1 g Phenol, 4 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser, ferner eine Lösung von 3,5 g Quecksilberoxyd in 20 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser, der man noch $^1/_2$ ccm Schwefelsäure zusetzt und alsdann filtrirt. Zum Gebrauche nimmt man gleiche Volumtheile beider Lösungen, mischt diese und setzt dann einen bis zwei Tropfen zu der zu untersuchenden Flüssigkeit. 0,5 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser geben eine rothe Färbung. 2. 2 ccm Anilin werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit Wasser auf 100 ccm gebracht. Kocht man 5 ccm dieser Lösung mit der fraglichen Flüssigkeit, so erhält man bei Gegenwart eines Nitrits eine gelbe Färbung. Chlorate und Nitrate erzeugen dieselbe nicht. 3. 1 g Resorcin, 100 ccm Wasser und zehn Tropfen Schwefelsäure. Von dieser Lösung bringt man fünf Tropfen zu zehn Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, welche vorher mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure zu versetzen ist, und schüttelt. Man erhält bei Gegenwart von salpetriger Säure eine carminrothe bis violettblaue Färbung. *Hf.*

E. Riegler. Eine äufserst empfindliche Reaction auf salpetrige Säure[2]). — Der Verfasser hatte vor einiger Zeit[3]) die Verwendung der Naphthionsäure zu diesem Zwecke empfohlen. Neuerdings hat er hervorgehoben, dafs man am besten ein Gemisch gleicher Theile jener Säure und von β-Naphtol anwendet, welches Gemenge er „Naphtolreagens" auf salpetrige Säure nennt. Mit Hülfe dieses Reagens kann man noch 1 Thl. salpetriger Säure in 100 Mill. Thln. Flüssigkeit durch die auftretende Rosafärbung erkennen. Letztere beruht auf der Bildung von Diazonaphtalinsulfosäure, welche mit dem β-Naphtol einen stark rothen Azofarbstoff liefert. Zur Ausführung der Prüfung auf salpetrige Säure schüttelt man 15 ccm der betreffenden Flüssigkeit mit 0,02 bis 0,03 g des Naphtolreagens und zwei bis drei Tropfen Salzsäure

---

[1]) Chem. News 73, 27; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 36, 310. — [2]) Zeitschrift Nahrungsm. 11, 141 (Ausz.); Chemikerzeit. 21, Rep. 99. — [3]) JB. f. 1896, S. 2093.

eine Minute lang und läfst nun in das schräg gehaltene Probirröhrchen etwa 1 ccm concentrirte Ammoniakflüssigkeit fliefsen. In Gegenwart von salpetriger Säure bildet sich an der Berührungsschicht der Flüssigkeiten ein rother Ring. *Brt.*

B. Grützner. Ueber die quantitative Bestimmung der Nitrite und der Untersalpetersäure[1]). — Setzt man zu einer verdünnten, wässerigen Nitritlösung Kaliumchlorat und Silbernitratlösung, so erfolgt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure alsbald eine Fällung von Chlorsilber, indem die Chlorsäure durch salpetrige Säure zu Chlorwasserstoffsäure, im Sinne der Gleichung $3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$ reducirt wird. Der Procefs verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten quantitativ. Zur *mafsanalytischen* Bestimmung verfährt man folgendermafsen: 0,1 bis 0,2 g des Nitrits werden in annähernd 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einer Glasstöpselflasche (Literflasche) mit einem Ueberschusse (ca. 0,5 g) Kaliumchlorat und einer abgemessenen Menge (25 bis 50 ccm) $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt und darauf mit Salpetersäure stark angesäuert. Das Gemisch bleibt einige Minuten in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen, worauf der Ueberschufs der nicht gebundenen Silberlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung oder nach der Volhard'schen Methode mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator zurückgemessen wird. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung entspricht 0,0141 g HNO_2 = 0,0114 g N_2O_3. Das gebildete Chlorsilber kann natürlich auch gewichtsanalytisch bestimmt werden. Ist das zu untersuchende Nitrit chlorhaltig, so ist letzteres durch eine directe Titration mit Silberlösung oder gewichtsanalytisch zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Zur *Bestimmung der salpetrigen Säure* in der rauchenden Salpetersäure, d. h. der beim Verdünnen mit Wasser aus der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure gebildeten salpetrigen Säure, wurden 5 ccm (7,60 g) rauchende Salpetersäure (1,52 spec. Gew.) in dünnem Strahl in annähernd $^3/_4$ Liter destillirtes Wasser, welches in sanfter kreisender Bewegung gehalten wurde, zufliefsen gelassen und zwar so, dafs die Ausflufsöffnung der Pipette sich dicht über dem Niveau des Wassers befand. Letzterem waren vorher 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und annähernd 1,0 g Kaliumchlorat zugesetzt worden. Das Gemisch wurde in geschlossener Glasstöpselflasche unter zeitweiligem Umschütteln zehn bis fünfzehn Minuten

[1]) Arch. Pharm. 235, 241—245.

sich selbst überlassen, dann mit Eisenalaun versetzt und mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung der Ueberschufs der Silberlösung zurückgemessen. Verfasser fand so in der rauchenden Salpetersäure 3,42 Proc. N_2O_4. Verfährt man beim Verdünnen nicht in obiger Weise und tritt dabei auch nur eine geringe Erwärmung ein, so entwickelt sich reichlich Stickoxyd. Die Umsetzung erfolgt beim obigen Verfahren nach den Gleichungen: $3\,N_2O_4 + 3\,H_2O = 3\,HNO_3 + 3\,HNO_2$; $3\,HNO_2 + HClO_3 + AgNO_3 = 4\,HNO_3 + AgCl$. Die *jodometrische* Bestimmung der Nitrite mittelst der bekannten empfindlichen Reaction mit Jodkalium bei Gegenwart von Säure ist zur quantitativen Bestimmung nicht verwendbar, da das entsprechend der Gleichung $2\,HNO_2 + 2\,KJ = 2\,KOH + 2\,NO + 2\,J$ entstehende Stickoxyd sich bei Luftzutritt höher oxydirt und weitere Mengen Jod aus Jodkalium abspaltet. Das Resultat der Titration mit Thiosulfatlösung fällt um so höher aus, je gröfser der Zeitraum zwischen dem Säurezusatz und der Titration ist. *Bm.*

E. Riegler. Eine neue gasvolumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure, wie auch anderer durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirbarer Körper[1]). — Das Princip der Methode beruht auf der Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, die salpetrige Säure rasch und vollständig nach folgender Gleichung zu oxydiren: $HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3$. Es war also zur Oxydation eines Moleküls salpetriger Säure 1 Atom Sauerstoff nöthig und berechnet sich aus einem verbrauchten Volumen Sauerstoff die entsprechende Menge salpetriger Säure; die Menge salpetriger Säure, welche 1 ccm Sauerstoff, gemessen bei 0° und 760 mm, entspricht (in der Form von N_2O_3), ist = 0,0034 g. Der verwendete Apparat ist das Azotometer von Knop-Wagner, bei dem an dem Entwickelungsgefäfs eine Modification vorgenommen ist. Es besteht aus einem Glasgefäfse von etwa 100 bis 120 ccm Inhalt, welches mittelst eines Kautschukstopfens, der doppelt durchbohrt ist, luftdicht verschlossen werden kann; durch die eine Bohrung geht eine Glasröhre, welche an dem Ende, welches in das Glasgefäfs reicht, in eine kleine, mit seitlicher Oeffnung versehene kugelförmige Erweiterung endigt, an dem anderen Ende mittelst Kautschukschlauchs mit dem Gasmefsrohr in Verbindung gebracht ist. Durch die andere Bohrung geht ein Glasrohr, welches nach aufsen mit einem Glashahn versehen ist. Mit einer Pipette giebt man in das Entwickelungsgefäfs genau 5 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung, welche nicht mehr als 1 bis 1,2 Proc. Wasserstoff-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 665—668.

superoxyd enthalten soll, 30 ccm destillirtes Wasser und etwa 10 ccm reine concentrirte Schwefelsäure; in die kleine kugelförmige Erweiterung giebt man einige Krystalle (etwa 0,1 g) Kaliumpermanganat, entfernt den Glashahn, schliefst fest mit dem Kautschukstopfen und stellt das Gefäfs in einen Cylinder mit Wasser von Zimmertemperatur. Nach Ausgleich der Temperatur stellt man das Wasser in der Gasmefsröhre auf 0 ein, bringt den Glashahn an seine Stelle und schliefst ihn. Man schüttelt das Entwickelungsgefäfs, bis eine bleibende rothe Färbung auftritt, und setzt dann das Durchschütteln noch etwa eine Minute fort, stellt das Entwickelungsgefäfs wieder in das Gefäfs mit kaltem Wasser und liest das entwickelte Volumen des Sauerstoffs (V_t), Temperatur und Barometerstand ab. Man wäscht nun das Entwickelungsgefäfs aus, bringt in dasselbe etwa 30 ccm der auf salpetrige Säure zu untersuchenden Lösung (mit nicht mehr als 0,15 Proc. N_2O_3), ferner 5 ccm der soeben untersuchten Wasserstoffsuperoxydlösung mit einem oder zwei Tropfen Schwefelsäure; man schüttelt etwas, fügt nach fünf Minuten in ganz kleinen Portionen etwa 10 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, giebt in die kleine kugelförmige Erweiterung einige Krystalle Kaliumpermanganat, stellt das Gefäfs in Wasser und verfährt wie oben. Das jetzt entwickelte Volumen Sauerstoff sei v_t. Reducirt man V_t und v_t auf 0° und 760 mm, so ergiebt $\frac{V_0 - v_0}{2} \cdot 0{,}0034$ die Menge salpetriger Säure. Bei Anwendung dieses Verfahrens zur Ermittelung eines Eisenoxydulgehaltes mufs man die Menge Eisen kennen, welche 1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm zur Oxydation von Oxydul in Oxyd verbraucht; dieselbe ist 0,005 g. Statt das Wasserstoffsuperoxyd durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu zersetzen, kann man auch Silberoxyd benutzen. Man bringt 10 ccm von der etwa 1 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung in das Entwickelungsgefäfs, dazu 40 ccm Wasser, schüttelt durch, fügt etwa 15 Tropfen einer 15 proc. Kalilauge hinzu, bringt in die kugelförmige Erweiterung 5 ccm einer 3 proc. Silbernitratlösung und verfährt wie oben. Darauf giebt man in das äufsere Gefäfs wieder 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, dazu 40 bis 50 ccm von der entsprechend verdünnten Nitritlösung und einen bis zwei Tropfen Schwefelsäure, schüttelt gut und verfährt weiter wie oben. *Hf.*

E. Riegler. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure [1]. — Man löst 0,406 g reines, trockenes,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 306—307.

salpetrigsaures Silber in heifsem, destillirtem Wasser, fügt Chlornatrium in geringem Ueberschusse hinzu und verdünnt nach dem Erkalten zu 1 Liter. Nach dem Absetzen des Niederschlages nimmt man von der klaren Lösung 100 ccm und verdünnt abermals mit destillirtem Wasser zu 1 Liter. Von dieser letzteren Lösung bringt man 100 ccm = 0,001 g N_2O_3 in einen Kolben, fügt eine Federmesserspitze (etwa 0,05 g) krystallisirte Naphthionsäure hinzu, ferner fünf bis sechs Tropfen concentrirte Salzsäure, schüttelt gut durch und läfst nun 30 Tropfen concentrirte Ammoniaklösung zufliefsen. Nach gehörigem Umschütteln entsteht eine rosa gefärbte Lösung, deren Farbennüance als Typus für obige Concentration dienen soll. In dieser Weise lassen sich in 100 ccm Wasser noch 0,00001 g N_2O_3 nachweisen; bei mehr als 0,001 g N_2O_3 in 100 ccm Wasser mufs eine entsprechende Verdünnung eintreten. *Hf.*

E. Riegler. Ueber eine empfindliche Reaction auf Nitrite, wie auch über die quantitative Bestimmung derselben auf colorimetrischem Wege[1]). — Das kurz als Naphtolreagens auf salpetrige Säure bezeichnete Reagens wird bereitet, indem man zu 200 ccm destillirtem Wasser 2 g reines Natriumnaphtionat und 1 g β-Naphtol bringt, kräftig umschüttelt und filtrirt. Diese Lösung ist farblos und läfst sich ohne Veränderung im Dunkeln aufbewahren. Zum Nachweis der salpetrigen Säure bringt man 10 ccm in ein Proberöhrchen, fügt zehn Tropfen von dem Naphtolreagens hinzu, ferner zwei Tropfen concentrirte Salzsäure und schüttelt die Mischung gut durch; läfst man jetzt in das schief gehaltene Proberöhrchen etwa 20 Tropfen Ammoniak einfliefsen, so tritt an der Berührungsstelle ein mehr oder weniger roth gefärbter Ring auf; schüttelt man dann gut durch, so wird die ganze Flüssigkeit mehr oder weniger roth oder rosa gefärbt erscheinen, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure. Der Nachweis gelingt noch bei einer Verdünnung von 1 : 100 Mill. Die Reaction beruht darauf, dafs die Naphtionsäure durch die salpetrige Säure in Diazonaphtalinsulfosäure verwandelt wird, welche mit β-Naphtol und Ammoniak einen rothen Azofarbstoff bildet. Zum quantitativen Nachweis stellt man sich eine Vergleichsflüssigkeit aus 0,406 g salpetrigsaurem Silber und Chlornatrium mit Wasser zu 1 Liter verdünnt her; 100 ccm = 0,0001 g N_2O_3 werden mit 20 bis 30 Tropfen Naphtolreagens und vier Tropfen concentrirter Salzsäure gut durchgeschüttelt, sodann 20 Tropfen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **36**, 377—378.

concentrirten Ammoniaks einfliefsen gelassen. In derselben Weise wird mit der untersuchenden Flüssigkeit verfahren. Bei mehr als 0,0001 g N_2O_3 in 100 ccm mufs verdünnt werden. Es lassen sich in dieser Weise noch 0,000 05 g N_2O_3 pro 1 Liter quantitativ nachweisen. *Hf.*

Barbet und Jandrier. Untersuchung und Bestimmung der Nitrite im Wasser[1]). — Zu 2 ccm Wasser setzt man 0,1 g Resorcin und läfst langsam 1 ccm concentrirte Schwefelsäure zufliefsen. Nach einer Stunde vergleicht man die entstandene Färbung mit der unter gleichen Versuchsbedingungen in einer Lösung von bekanntem Nitritgehalt entstandenen Färbung. Bei $^1/_{10\,000\,000}$ Nitrit erhält man noch nach mehreren Stunden Rosafärbung. *Hf.*

Carl Przibylla. Ueber Tripelnitrite einiger Metalle[2]). — Der Verfasser theilt die Ergebnisse seiner Untersuchung mit, welche bezweckt, die Kenntnisse über die Tripelnitrite zu erweitern. *Kupfer-Blei-Ammonium-Nitrit*, $Cu.Pb.(NH_4)_2.6\,NO_2$, mikroskopische, stahlblau glänzende Würfel durch Mischen der entsprechenden Nitratlösungen mit einer solchen von Natriumnitrit (aus Natrium nitrosum crud.); das Salz ist ziemlich beständig gegen Erwärmen. — $Cu.Ca.K_2\,6\,NO_2$, tief grüne, mikroskopische Würfel, durch Vermischen concentrirter Lösungen von $CuCl_2$ und $NaNO_2$ resp. $CaCl_2$, KCl und $NaNO_2$. Das sich abscheidende basische Kupfersalz und NaCl hat der Verfasser unvollständig durch Aufschwemmen mit Alkohol entfernt. — $Cu.Ba(NH_4)_2.6\,NO_2$ ähnelt dem K-Salz, ist im feuchten Zustande zersetzlich. — $Cu.Ca.K_2.6\,NO_2$, tief grüne, mikroskopische Würfel, in Wasser ziemlich löslich; ihm ähnlich ist das Ammonsalz. — Die Versuche, ein der Zusammensetzung $CuSrK_2.6\,NO_2$ entsprechendes Tripelnitrit zu gewinnen, führten zu Krystallgemengen, welche weniger Sr enthielten; erst bei Verwendung einer etwas gröfseren Menge von Sr-Salz, als der Zusammensetzung entspricht, erhielt der Verfasser jenes dunkelgrün gefärbte Nitrit. — Eine Lösung von Kupfersalz wird durch Zusatz von Nitrit grün gefärbt, enthält aber noch soviel $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, dafs auch bei grofsem Ueberschufs von Nitrit, bei Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ das Löslichkeitsproduct für das Cu-Salz erreicht wird und Fällung eintritt. Salzsäure verursacht eine intensive Blaufärbung und bewirkt erst beim Erhitzen Entwickelung von N_2O_3. Salpetersäure und Schwefelsäure geben die Blaufärbung nicht. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von $CuCl_2$ konnte die Färbung nicht

[1]) Bull. soc. chim. 17/18, 160. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 419—446.

erzielt werden. — *Tripelnitrite des Nickels.* $NiPb . K_2 . 6 NO_2$, ein schweres, braungelbes Pulver, welches auch aus sehr verdünnten Lösungen der Componenten entsteht und deshalb ebenso wie die entsprechenden Ba-, Sr- und Ca-Salze die Trennung des Co von Ni beeinträchtigt. — $Ni . Pb . (NH_4)_2 . 6 NO_2$ enthielt Natrium. Salze, welche für Pb resp. Ba, Sr oder Ca enthalten, konnten beim Fällen der Lösung mit 80 grädigem Alkohol nicht erhalten werden, die Niederschläge waren immer reicher an NH_4. *Tripelnitrite des Eisens.* Für die Darstellung dieser Salze giebt der Verfasser an, dafs es erforderlich ist, mit concentrirten Lösungen zu arbeiten, die Ferrolösungen zum Gemische der anderen Componenten zu geben, und dafs es zweckmäfsig ist, dasselbe Volum Alkohol zur Lösung zu fügen. $Fe . Pb . K_2 . 6 NO_2$ ist ein orangegelb gefärbtes Pulver. $Fe . Ba . K_2 . 6 NO_2$ konnte trotz Verwendung gröfserer Mengen von Ba- und K-Salz nicht von der, der Berechnung entsprechenden Zusammensetzung erhalten werden. Dasselbe trifft auch für die entsprechenden Sr- und Ca-Salze zu. *Bt.*

Richard Sellentin. Die Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure aus atmosphärischer Luft durch die Wirkung elektrischer Funken [1]). — Der Verfasser bringt in eine U-Röhre, deren beide Enden in Kugeln von etwa 5 ccm Durchmesser enden, von denen die eine offen ist, während die andere durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden kann und zwei verstellbare Elektroden trägt, Wasser mit Lackmus gefärbt. Dann läfst er durch die Luft in der verschlossenen Kugel elektrische Funken schlagen. Die Volumenveränderung und die Rothfärbung des Lackmus zeigt die Bildung von Salpetersäure an. Wenn man Helianthin verwendet, so kann man die salpetrige Säure noch nebenher durch Indigo nachweisen. *v. Lb.*

Konrad Francke. Zur Darstellung von Salpetersäure nach Valentiner's Verfahren [2]). — Zur Erzielung eines möglichst reinen Productes beim Arbeiten unter vermindertem Druck im grofsen Mafsstabe ist es nothwendig, für gute Kühlung bis auf 20° oder besser 15° zu sorgen, um nach Möglichkeit die Entwickelung von N_2O_4, welches Retorte, Luftpumpe und andere Metalltheile angreift, einzuschränken. Bekleidung der Innenwand des Retortendeckels mit säurebeständigem Material verkleinert ebenfalls die Abnutzung des Materials. Andere Gase, wie NOCl

---

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 9, 136—137. — [2]) Chemikerzeit. 21, 488—489, 511—512.

und NO_2Cl, welche in Folge Verunreinigung des Salpeters mit Chloriden entstehen, werden gröfstentheils in den mit Wasser und Schwefelsäure beschickten Absorptionsgefäfsen zurückgehalten. Das beim Arbeiten sich lästig fühlbar machende Schäumen kann durch Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure — allerdings nicht ohne Vermehrung der Herstellungskosten — verhindert werden. *Bt.*

R. Main Stevenston und W. Donald, Saltcoats. Verfahren zur Behandlung von salpetersauren Salzen für die Darstellung von Salpetersäure [Eng. Pat. Nr. 23819 vom 12. Dec. 1895 [1])]. — Nach diesem Verfahren wird Natriumnitrat mit Manganoxyd in einem Muffelofen erhitzt und die entweichenden Stickoxyde werden zu einem mit Salpetersäure und Wasser beschickten Oxydationsthurm geleitet. Der Rückstand im Ofen wird durch Behandlung mit Wasserdampf und Luft auf Aetznatron verarbeitet, gleichzeitig wird das Manganoxyd wiedergewonnen. *Bt.*

H. K. Baynes und The Chemical and Electrical Syndicate, London. Verfahren und Apparat zur Zersetzung von Alkalinitraten und Gewinnung von Salpetersäure [Eng. Pat. Nr. 7273 vom 9. April 1895 [2])]. — In einer langsam rotirenden Retorte, welche bis auf die beiden Enden im Schachtofen erhitzt wird, werden ein Theil Alkalinitrat und etwa zwei Theile Eisenoxyd zur Wechselwirkung gebracht, während in den unteren Theil der Retorte Luft oder Dampf eingeleitet und durch mechanische Vorrichtungen eine geeignete Bewegung des Inhalts erzielt wird. Aus den abgeleiteten Dämpfen wird Salpetersäure regenerirt, während der Rückstand, ein alkalihaltiges Ferrit, auf kaustisches Alkali und Eisenoxyd verarbeitet wird. *Bt.*

C. Dreyfus. Neuerung im Verfahren und Apparat zur Herstellung von Salpetersäure [Eng. Pat. Nr. 13826 vom 19. Juli 1895 [3])]. — Die Methode besteht im Erhitzen von Salpeter mit Schwefelsäure im Vacuum auf 170 bis 190°. Die gekühlten Dämpfe werden durch ein System von je zwei Gefäfsen, welche resp. mit Schwefelsäure, Wasser und einer alkalischen Lösung beschickt sind, geleitet und durch einen Koksthurm, in welchem eine alkalische Lösung herabträufelt, vermittelst eines Exhaustors abgesaugt. *Bt.*

J. L. C. Schroeder van der Kolk. Eine mikrochemische Reaction auf Salpetersäure [4]). — Man bringt die zu prüfende

[1]) Chem. Ind. 20, 139. — [2]) Daselbst, S. 162. — [3]) Daselbst, S. 238. — [4]) Jahrb. f. Min. 1897, I, S. 219.

Substanz in den Mikroexsiccator in die Höhlung des ausgeschliffenen Objectträgers und benetzt den zu untersuchenden Körper mit einem Tropfen Schwefelsäure. Unten am Deckgläschen hat man inzwischen einen Tropfen Baryumhydratlösung angehängt und nimmt nun nach dem Bedecken in dem Baryumhydrattropfen die durch die ausgetriebene Salpetersäure gebildeten, charakteristischen Baryumnitratkrystalle wahr. Da bei dieser Methode die Reagentien nicht direct mit einander in Berührung kommen, stören lösliche Sulfate, Phosphate etc. die Reaction nicht. *Mt.*

R. Brauns. Eine mikrochemische Reaction auf Salpetersäure[1]). — Zum Nachweis von Salpetersäure benutzt Verfasser Baryumchlorid: einige Tropfen der Lösung, in der man ein Nitrat vermuthet, werden mit einem Tropfen Baryumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt; beim Abkühlen setzt die nitrathaltige Lösung farblose, scharf ausgebildete, reguläre Octaëder von Baryumnitrat ab, die meist auf einer Octaëderfläche liegen und daher dreiseitigen oder sechsseitigen Umrifs haben. Um eine leicht eintretende Uebersättigung zu vermeiden, rühre man öfters während der Abkühlung in der Lösung. *Br.*

Keating Stock. Verbessertes Zink-Kupferpaar für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs bei der Wasseranalyse[2]). — Eine weithalsige Stöpselflasche wird mit granulirtem Zink, Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 beschickt und 10 ccm einer 3 proc. $CuSO_4$-Lösung hinzugefüllt. Man schüttelt dann eine Minute lang heftig. Dann nimmt man den Stöpsel ab und bedeckt die Oeffnung der Flasche mit Cu-Drahtnetz, wäscht nach dem Abgiefsen mit Wasser aus. Zu diesem verkupferten Zink fügt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und läfst bei 20 bis 25° 48 Stunden stehen. In 50 ccm wird dann das Ammoniak colorimetrisch bestimmt, indem man mit 200 ccm destillirtem Wasser und 5 ccm Sodalösung versetzt und destillirt. *Mr.*

Seyda und Woy. Ueber den Nachweis von Salpetersäure in Leichentheilen[3]). — Ein bei der Reinigung eines Gloverthurmes von Flugstaub beschäftigter Arbeiter erkrankte und starb bald nachher. Da die Vermuthung ausgesprochen war, dafs bei der Reinigung des Gloverthurmes statt reiner Schwefelsäure nitrose Säure verwendet worden und hierauf die Erkrankung zurückzuführen sei, so wurde die Untersuchung der Leichentheile auf Salpetersäure nothwendig und in folgender Weise durchgeführt.

---

[1]) Jahrb. f. Min. 1897, I, 73. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 107. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 487—493.

Die festen Theile wurden in kleine Stücke zerschnitten, mit den flüssigen Theilen vereinigt, mit destillirtem Wasser angerührt und mit Wasser wiederholt bei Zimmertemperatur digerirt. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden mit Aetzkalk alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zu dünner Syrupconsistenz eingedunstet. Der Rückstand wurde in 90 proc. Alkohol unter Umrühren eingegossen, das Gemisch nach stattgehabter Klärung filtrirt, der Alkohol verjagt, der Rückstand concentrirt, aufgekocht und nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die weitere Untersuchung der so erhaltenen wässerigen alkalischen Extracte, sowie auch des Harns erfolgte in nachstehender Weise. Die Prüfung auf salpetrige Säure durch die Gries'sche Reaction wurde beim Harn in der Weise ergänzt, dafs 50 ccm Harn mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure destillirt wurden, das Destillat in verdünnter Natronlauge aufgefangen und dieses nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Jodzinkstärkelösung, mit Phenylendiamin und mit dem Gries'schen Reagens geprüft wurde. Zum Nachweise der Salpetersäure wurde die Schlösing-Schulze'sche Methode benutzt. Ein Kjeldahl-Kölbchen von 150 ccm Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein kleiner Tropftrichter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit eingeführt wurde, in dessen anderer Bohrung sich ein langes *S*förmig gebogenes Glasrohr, wie bei dem Schlösing-Schulze'schen Verfahren, befand. Vor dem Ende dieses Rohres war an der zweiten Biegung eine Kautschukverbindung mit starker Klemme eingeschoben, um den Apparat luftdicht abschliefsen zu können. Der sich aufwärts biegende Theil war mit Quecksilber bedeckt und konnte unter solchem in einen mit Quecksilber gefüllten kleinen Scheidetrichter, in dem sich etwas Wasser und Aetznatronstückchen befanden, eingeführt werden. Das Kjeldahl-Kölbchen wurde mit Eisenchlorürlösung beschickt, durch Kochen dieser Lösung die Luft aus dem Apparate ausgetrieben, nach Schlufs der Klemme und geringer Abkühlung die zu prüfende Flüssigkeit (20 ccm Harn) und 20 ccm 20 proc. Salzsäure eingezogen, langsam angewärmt und nach entstandenem Ueberdruck im Kölbchen die Klemme geöffnet und das Rohr in den Scheidetrichter eingeführt. Die ganze Vorlage befand sich in einem mit Wasser und Eis gefüllten Gefäfse. Die übergehenden Salzsäuredämpfe wurden durch das Aetznatron gebunden. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde das Zuleitungsrohr aus dem Scheidetrichter entfernt, dieser mit einem Sauerstoff-Gasometer

verbunden und durch Einleiten von Sauerstoff das Quecksilber aus dem Schütteltrichter verdrängt, der Hahn geschlossen, der Trichterstopfen unter Quecksilber aufgesetzt und tüchtig geschüttelt. Nun wurde das alkalische Wasser aus dem Scheidetrichter filtrirt und stellte so die zur Prüfung auf salpetrige Säure fertige Lösung dar. Aus der stärkeren Reaction gegenüber der Prüfung auf salpetriger Säure in der ursprünglichen Lösung ist auf die Gegenwart von Salpetersäure zu schliefsen. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure wurde der Apparat entsprechend den Wagner-Koninck'schen Vorschlägen modificirt. Der Zuflufsscheidetrichter wurde bis in die Flüssigkeit hineingeführt, das Ueberleitungsrohr so lang gewählt, dafs es eine verticale Höhe von 1 m erreichte. Das entwickelte Gas wurde über Wasser in einem in $^1/_{10}$ ccm getheiltem Gasmefsrohr aufgefangen. Nachdem das Kochkölbchen mit Eisenchlorürlösung beschickt und durch Erhitzen derselben die im Apparate vorhandene Luft ausgetrieben war, wurden 50 ccm Harn auf 10 ccm eingeengt mit 20 proc. Salzsäure in den Scheidetrichter eingespült und nach geringer Verkleinerung der Flamme in das Kochkölbchen eingezogen. Der Trichter wurde mit Salzsäure nachgewaschen. — In den untersuchten Leichentheilen wurden im Ganzen 55,9 mg Salpetersäure nachgewiesen. *Hf.*

L. Kuntze. Weitere Versuche zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs mittelst Brucin [1]). — Nach früheren Untersuchungen wird die Reaction durch die minimalste Schwankung in der Gröfse des Schwefelsäuretropfens beeinflufst; deshalb wurde jetzt wie folgt verfahren: Aus einer Capillarpipette, deren Rauminhalt von 1 ccm in $^1/_{10}$ getheilt ist, läfst man genau $^1/_2$ ccm reine concentrirte Schwefelsäure in ein Reagensglas einfliefsen, darauf aus einer gleichen Capillarpipette genau $^1/_2$ ccm der zu untersuchenden Substanzlösung auffliefsen. Unter Abkühlen durch fliefsendes Wasser werden die beiden Flüssigkeiten durch Schütteln gemischt, im Wasserbade, welches nicht über 70° C. haben soll, auf ca. 50° angewärmt und danach einige Körnchen Brucin zugefügt. Bei eintretender Rosafärbung wird die zu untersuchende Flüssigkeit so lange mit bestimmten Mengen destillirten Wassers verdünnt, bis die angegebene Reaction nicht mehr eintritt. In diesem Moment enthält dann die Flüssigkeit die ca. 0,005 g Kaliumnitrat entsprechende Menge Salpetersäure. — Auch diese Modification lieferte keine brauchbaren Resultate und erscheint

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 97, 521—525.

hiernach eine quantitative Bestimmung des Stickstoffs mittelst Brucin unmöglich. *Hf.*

K. Ulsch[1]) arbeitete die *quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch elektrolytische Reduction* derselben in schwefelsaurer Lösung weiter aus. Als Kathode benutzt man zweckmäfsig eine aus einem weichen, 2 m langen, 1,4 mm dicken Kupferdraht aufgewickelte, ca. 70 mm hohe cylindrische Spirale, welche vor jedem Versuche in der directen Bunsenflamme bis zum schwachen Glühen erhitzt und dann sofort durch Eintauchen in kaltes Wasser abgelöscht werden mufs. Als Anode dient ein in der Axe der Spirale verlaufender gerader Platindraht von 1 mm Dicke und 20 mm Länge. Die Stromstärke wählt man am besten anfänglich zu 1,25 Amp. (entsprechend der Stromdichte ca. 1,5) bei 4 Volt; sie nimmt gegen Ende der Operation etwas ab. Der zu elektrolysirenden Nitratlösung wird eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure zugesetzt (auf 0,125 g HNO_3 10 ccm Normalsäure). Während der Elektrolyse tritt Erwärmung des Elektrolyten ein, die die Reduction zu fördern scheint. Die letztere ist ca. 10 Minuten nach Eintritt einer Wasserstoffentwickelung an der Kathode beendet. Durch Zurücktitriren der noch vorhandenen freien Schwefelsäure erhält man die Menge des gebildeten Ammoniaks bezw. der vorhanden gewesenen Salpetersäure. Leider läfst sich die Methode nur auf reine Nitrate anwenden, da die Anwesenheit der die Nitrate meist begleitenden Verunreinigungen, besonders der Chloride, einen sehr störenden Einflufs ausübt. *Wy.*

J. B. Harrison und John Williams. The proportions of chlorine and of nitrogen as nitric acid and as ammonia in certain tropical rain-waters[2]). — Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich auf die Bestimmung des Gehaltes von Regenwasser an Chlor, Salpetersäure und Ammoniak während der Dauer von 1885 bis 1889 auf Barbados und von 1890 bis 1896 in Georgetown (British Guiana). Die Chlorbestimmungen wurden mit $^1/_{100}$-Silberlösung, die der Salpetersäure und des Ammoniak nach Warrington's[3]) Angaben ausgeführt. Aus den Angaben ist zu ersehen, dafs der mittlere jährliche Regenfall in Barbados 59,4 Zoll beträgt und dafs im Liter bei 27° 8,699 mg Cl, 0,181 mg N als HNO_3 und 0,075 mg N als NH_3 vorhanden sind. Die entsprechenden Daten für British Guiana sind: 106,71 Zoll; 4,494 mg Cl; 0,0915 und 0,055 mg N respective. Während das in diesen tropischen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 546—547. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 1—9. — [3]) Trans. Chem. Soc. 39, 100.

Gegenden gefallene Wasser verhältnifsmäfsig mehr Salpeterstickstoff enthält, werden dem Boden nicht gröfsere Mengen Salpetersäure und Ammoniak als in gemäfsigten Klimaten zugeführt. Eine bemerkenswerthe Beeinflussung der Zusammensetzung durch die Passatwinde ist jedenfalls vorhanden. Behälter, welche mit Metallgaze überzogen sind, sind zur Aufnahme nicht geeignet, da Erhöhung des Ammoniakgehaltes durch Verunreinigung durch Vögel beobachtet wurde. *Bt.*

L. Archbutt. Notiz über die Entzündung von Sägespänen durch Salpetersäure [1]). — Salpetersäure von 1,40 und 1,35 spec. Gew. vermag Sägespäne soweit zu erhitzen, dafs sie an der Luft Feuer fangen. Rauchende Säure vermag trockene Sägespäne, wenn diese auch nur schwach erwärmt sind, immer zur Entzündung zu bringen. *Mr.*

C. Tanret. Action des acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus sur les nitrates en présence de l'éther [2]). — Die Versuche betreffen die Weiterführung einer Beobachtung des Verfassers, wonach das mit der Concentration veränderliche Theilungsverhältnifs von Salpertersäure zwischen Wasser und Aether in leicht erklärlicher Weise durch Nitrate und zwar für gleiche Gewichtsmengen verschiedener Nitrate in wechselndem Betrage beeinflufst wird. Das Theilungsverhältnifs wird durch vermehrten Zusatz von Nitrat um so gröfser, je kleiner das Atomgewicht des an NO_3 gebundenen Metalles ist. Es ist daher leicht möglich, Salpetersäure, welche aus Nitraten durch die oben erwähnten Säuren in Freiheit gesetzt wird, durch Ausschütteln mit Aether und nach Trennung der Flüssigkeiten durch Schütteln der Aetherphase mit Wasser nachzuweisen. Auf die vom Verfasser aus den Ergebnissen abgeleitete Beziehung der Constanz des Productes aus dem Theilungsverhältnifs und der auf eine gleiche Menge der Säure zugesetzten Metallmenge, sowie auf die zur Aufklärung dieser Beobachtungen herangezogenen Anschauungen braucht nicht näher eingegangen zu werden. *Bt.*

O. Kuntze. Entstehung des Chilisalpeters [3]). — Nach dem Verfasser verdankt der Chilisalpeter seine Entstehung den Excrementen der Lamas, Guanacos, Vicugnas und Alpacas. Diese Thiere pflegen ihre Excremente an bestimmten Plätzen, fast immer in der Nähe fliefsenden Wassers, abzulagern. Solche Miststellen werden durch Regenwasser ausgelaugt, und deren Stick-

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 876; Chem. Soc. Ind. J. 15, 84—85. — [2]) Bull. soc. chim. 17/18, 497—503. — [3]) Zeitschr. Kryst. 29, 169.

stoffgehalt den Lagunen und Seen der Hochebene zugeführt, wo letztere zu salz- und salpeterhaltigen Pampas austrocknen. *Br.*

Société: Christiania Minckompani, Christiania. Procédé pour la production d'ammoniaque ou de ses sels comme aussi d'acide nitrique ou nitreux ou de nitrates et de nitrites, à l'azote de l'air atmosphérique ou de l'azote contenu dans les produits de combustion de provenance quelconque [Franz. Pat. Nr. 255183 vom 31. März 1896[1])]. — Das Verfahren besteht darin, atmosphärische Luft bei geeigneter Temperatur mit Stoffen in Berührung zu bringen, welche Sauerstoff aufnehmen, wie Kupferchlorür, Baryum- oder Manganoxyd, und den mit Wasserstoff oder Wassergas vermengten Stickstoff mit diesen bei passender Temperatur und bei Gegenwart von Titan, welches auf indifferenten Stoffen fein vertheilt ist, zur Wechselwirkung zu bringen. Titan kann durch Wismuth, Antimon, Erd- oder Alkalimetalle ersetzt werden; dann ist jedoch die gleichzeitige Anwesenheit von Platin oder einem der schweren Metalle der Platingruppe Bedingung, während dies beim Titan nicht der Fall ist. — Aus den zur Absorption des Sauerstoffs verwendeten Producten wird dieser durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf regenerirt und zur Gewinnung von sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen verwerthet. *Bt.*

The Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate. Rotirende Retorte zur Zerlegung von Alkalinitrat mittelst Eisenoxyd nach dem durch Patent Nr. 74487[2]) geschützten Verfahren [D. R.-P. Nr. 90654 vom 4. Febr. 1896[3])]. — Durch diese Vorrichtung wird verhindert, dafs sich theilweise geschmolzener Salpeter an der Wandung der Retorte ansetzt und somit der Zersetzung entzieht. *Bt.*

George Craig. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat aus solches enthaltenden Salzmischungen [D. R.-P. Nr. 92172 vom 8. Nov. 1896[4])]. — Den durch Umsetzung von Kali, oder Natronsalpeter mit Ammoniumsulfat gewonnenen Salzmischungen wird Ammoniumnitrat mit starkem wässerigen Ammoniak entzogen. Das abgesaugte Ammoniak läfst sich weiter verwerthen. *Bt.*

H. Pauli. On the valuation of commercial nitrate of soda[5]). — Die Untersuchung des Natriumnitrates nach der indirecten

---

[1]) Monit. scientif. 11, 23. — [2]) Patentbl. 15, 410. — [3]) Daselbst 18, 148. — [4]) Daselbst, S. 389. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 494—495.

Methode giebt bei Gegenwart von Kaliumnitrat zu niedrige Resultate. Richtige Resultate giebt die Quarzmethode von Strich; hierbei wird die Substanz bei 130° getrocknet und dann mit Kieselsäure in einem Platintiegel bis zur Rothgluth erhitzt. Bei Gegenwart von Perchlorat wird das Chlor vor und nach dem Glühen der Substanz durch Titration bestimmt und aus der Differenz der Gehalt an Perchlorat berechnet; der auf das anwesende Perchlorat zurückzuführende Gewichtsverlust mufs bei dem gesammten Gewichtsverlust in Anrechnung gebracht werden. Nach der indirecten Methode wird alles Perchlorat als Natriumnitrat bestimmt. *Hf.*

V. Schenke. Zur Bestimmung des Stickstoffs im Guano[1]). — Verfasser hat einige Rohguanosorten untersucht und den Gesammtstickstoff nach den Methoden Jodlbaur-Förster, nach seiner Ulsch-Kjeldahl'schen Methode und drittens nach der von ihm verbesserten Haselhoff'schen Auswaschmethode bestimmt. Aufserdem wurde auch der Stickstoff nach der ursprünglichen, von E. Haselhoff vorgeschlagenen Methode ermittelt und schliefslich der Ammoniakstickstoff, sowie der Salpeterstickstoff bestimmt. Die letztere Stickstoffform ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesammtstickstoff und dem Stickstoff, den man mittelst der Kjeldahl'schen Methode findet. Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt und kommt hierbei zu dem Schlusse, dafs die von Haselhoff empfohlene Auswaschmethode unrichtige Resultate ergiebt und in Folge dessen unbrauchbar ist. *Tr.*

R. Engel. Sur l'action de l'acide azotique sur l'étain[2]). — Der Verfasser berichtet über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, dafs sich letzteres in verdünnter Säure zu Stannonitrat löst, in concentrirterer zu Stanninitrat, welches in säurehaltigem Wasser weniger löslich ist als in reinem. Die Eigenschaft verliert dasselbe durch Verdünnen oder Erwärmen der Lösungen, resp. beim Waschen des Niederschlages und geht in ein Gemenge von Metazinnsäure und vorwiegend Zinnsäure über. Dieses geht im Wasser oder beim Trocknen in eine Verbindung $H_2Sn_3O_7$ über, welche aus Zinn- und Metazinnsäure besteht und auf kaltem Wege, aber etwas ärmer an letzterer, aus Stannichlorid erhalten werden kann. Dieses Product giebt beim Kochen mit Wasser ganz oder theilweise Parazinnsäure, $Sn_5O_{11}H_2, 3H_2O$, welches der Verfasser als inneres Anhydrid der Metazinnsäure ansieht. *Bt.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 490. — [2]) Compt. rend. 125, 709—711.

Luft. Argon. Helium.

Gerda Troili-Petersson. Petersson-Palmqvist's Kohlensäureapparat, modificirt für Ventilationsuntersuchungen [1]). — Verfasser beschreibt drei verschiedene Formen des Apparates: 1. Apparat für verschickte Luftproben, 2. einen tragbaren Apparat und 3. einen Apparat ohne Petroleumindex. In der Hauptsache bestehen diese Apparate aus einer mit einem Glashahn verschliefsbaren Pipette, die mittelst eines Schlauches mit einer beweglichen Quecksilberwanne verbunden ist. Von Temperatur und Atmosphärendruck abhängige Störungen werden dadurch vermieden, dafs die Pipette bei den Messungen durch ein Differentialmanometer mit einem Compensator verbunden ist. Man kann somit mit Hülfe des Indexes die Luft in beiden Behältern auf gleichen Druck bringen. Die Handhabung des Apparates sowie die genaue Construction läfst sich in Kürze nicht geben und sei deshalb auf die Originalarbeit verwiesen. *Tr.*

J. B. Cohen. Eine Methode zur Bestimmung des Gewichts der festen Stoffe in der Luft [2]). — Der Versuch, die festen Stoffe in der Luft in der Weise zu bestimmen, dafs ein bestimmtes Volumen Luft über eine mit Glycerin bestrichene Glasplatte geleitet, diese Platte darauf abgeschält, die Flüssigkeit filtrirt wurde und dann die festen Stoffe gewogen wurden, fiel ungünstig aus. Ein anderer Weg, nämlich ein bestimmtes Volumen Luft durch ein Filter zu saugen und die in dem Filter haften gebliebenen Stoffe der Luft zu wiegen, führte zu besseren Resultaten. Als Filtermasse dienten Baumwollenpfropfen. Um nachzuweisen, dafs ein Baumwollenpfropfen auch wirklich wie ein Filter wirkt, wurde ein solcher in ein Glasrohr gebracht, welches inwendig eine dünne Vaselinschicht enthielt; selbst nach mehrstündigem Durchsaugen von Luft zeigten sich keine Flecken auf der Vaselinschicht. Da die Baumwolle sehr hygroskopisch ist, so mufs man die Baumwollenpfropfen, um constante Gewichtszahlen zu erzielen, gleichmäfsig erwärmen und im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten lassen. Zur Ausführung des Versuches wurde in einer Fensteröffnung ein Glasrohr befestigt, welches nach vorn erweitert den gewogenen Baumwollenpfropfen enthielt und nachher verengt in eine leere Flasche führte, die wieder mit einem Aspirator und einer Gasuhr in Verbindung stand. Die Versuche ergaben, einerlei, ob die Baumwollenpfropfen je nach 1, 2, 3 oder 4 Tagen

[1]) Zeitschr. Hyg. 26, 57—64. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 411—412.

gewogen wurden, übereinstimmende Zahlen, und zwar pro 100 Cubikfuſs Luft 1,2 mg feste Stoffe, welche, nach der schwarzen Farbe zu schlieſsen, vorwiegend aus Ruſs bestanden. *Hf.*

Dewar. The liquefaction of air and the detection of impurities [1]). — Der Verfasser hat völlig trockene Luft, die von Kohlensäure gänzlich befreit war, verflüssigt und dabei Gase gesucht, welche sich der Condensation entzögen. Das Verfahren war folgendes: In einem Vacuumbecher, der mit flüssiger Luft gespeist wurde, war ein Glasgefäſs luftdicht eingesetzt. Während nun die Luft in dem Vacuumbecher durch Evacuiren zu raschem Verdampfen gebracht wurde, condensirte sich die Luft in dem eingesetzten Gefäſse durch die starke Abkühlung, wobei immer neue trockene, kohlensäurefreie Luft durch einen Gasometer mit geeigneten Absorptionsgefäſsen für Wasserdampf und Kohlensäure zugeführt wurde. In 40 Minuten wurde so das Gefäſs fast völlig mit flüssiger Luft gefüllt, so daſs die Beimengung uncondensirbarer Gase in der Luft höchstens 1 Thl. auf 180000 Thle. Luft betragen kann. Bei einer Beimengung von Wasserstoff verlangsamte sich die Condensation. 0,01 Proc. Wasserstoff waren nicht mehr als nicht condensirter Theil nachweisbar. Es lösen also 100 ccm von — 200 bis — 210° etwa 20 ccm Wasserstoff. Das Quellgas von Bath verflüssigt, gab eine trübe Flüssigkeit. Die Trübung wurde als Kohlenwasserstoff erkannt. Die Flüssigkeit zeigte kein Sauerstoffspectrum. 70 Liter des Quellgases gaben 20 ccm nicht condensirbares Gas. Dasselbe wurde durch Mischen mit Sauerstoff und Durchschlagen des elektrischen Funkens und Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure gereinigt und erwies sich als frei von Argon. Aus Stickstoff läſst sich noch 0,1 Proc. gewinnen, besonders reichlich kann man es aus dem Quellgase von Bath haben. *v. Lb.*

James Dewar. The liquefaction of air and research of low temperatures [2]). — An der Hand von Abbildungen beschreibt der Verfasser einen in jedem Laboratorium vermöge seiner Kleinheit anzubringenden Apparat, welcher es ermöglicht, genügende Mengen flüssigen Sauerstoffs zu erhalten. Der Apparat ist nach dem Regenerativprincip von Siemens eingerichtet, der Sauerstoff, welcher aus Stahlgefäſsen entnommen wird, wird mit fester Kohlensäure bis — 79° abgekühlt und besitzt einen Druck von 100 Atm. Durch Expansion geht er in flüssigen Zustand über. Aufgefangen wird er in doppelwandigen Gefäſsen, welche zwischen

[1]) Chem. News 76, 272—274. — [2]) Daselbst 73, 40—46.

den Wänden ein Vacuum enthalten und dort entweder mit einem Silberspiegel oder mit Quecksilber versehen sind. In einem solchen Gefäfs gelang es dem Verfasser dadurch, $^1/_2$ Liter *feste* Luft zu gewinnen, dafs er 1 Liter flüssige Luft schnell verdunsten liefs. Sie besteht dann aus einer weifsen, durchscheinenden Gallerte. Wird dieselbe in ein magnetisches Feld gebracht, so wird nach den Polen flüssiger Sauerstoff gezogen und man erkennt, dafs nur der Stickstoff fest geworden ist. Nur im Vacuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre hält sich diese „feste“ Luft. An der gewöhnlichen Atmosphäre schmilzt dieselbe unter fontänenähnlichem Aufwallen. Der Gehalt der in verschlossenen Gefäfsen verflüssigten Luft an Sauerstoff betrug in zwei Proben, von denen die eine frei von Kohlensäure war: 21,19 Proc. und 20,7 Proc., ein Beweis dafür, dafs sich bei Verflüssigung der Luft Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig verdichten. Stickoxyd kann im festen Zustande als weifse Masse, welche zu einer blauen Flüssigkeit schmilzt, erhalten werden. Im festen Zustande reagirt es nicht mit flüssigem Sauerstoff, wenn es ganz in demselben untergetaucht ist. Bringt man das Gemisch aber an die Luft, so erfolgt Explosion. Durch Wägung verschiedener Substanzen in flüssigem Sauerstoff hat der Verfasser dessen specifisches Gewicht bestimmt und dasselbe unter Benutzung des Fizeau'schen Gesetzes von der Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten fester Körper mit der Temperatur zu 1,1375 bei 766,5 mm gefunden, während directe Bestimmungen mit einem luftleeren cylindrischen Gefäfse 1,1378 ergaben, also die Gültigkeit des Gesetzes auch bei —183° erwiesen. Die Dichte der flüssigen Luft fand Verfasser zu 0,910, die des Stickstoffs bei seinem Siedepunkte zu 0,850. Flüssige Luft verändert sich vom Momente ihrer Aufsammlung an, indem ihr Siedepunkt proportional der Zeit steigt, dabei reichert sie sich fortwährend an Sauerstoff an, ohne dafs reiner Sauerstoff entstünde. Vorher entzündeter Wasserstoff und Graphit oder Diamant brennen unter resp. an der Oberfläche des flüssigen Sauerstoffs, indem sich das Wasser resp. die Kohlensäure als Schnee abscheiden und reichliche Mengen Ozon gebildet werden. Läfst man flüssigen Sauerstoff von Holzkohle oder Baumwolle aufsaugen, so kann bei deren Entzündung Explosion eintreten. Ferner beschreibt Verfasser einige kleinere Apparate zur Gewinnung geringer Mengen verflüssigter Gase. Mit einem solchen ist es ihm gelungen, Wasserstoff, welcher vorher durch siedende Luft gekühlt worden war und einen Druck von 200 Atm. besafs, durch plötzliche Expansion

zu einer kleinen Menge Flüssigkeit, welche sich in lebhafter Rotation befand, zu verdichten. Wird mit dieser Flüssigkeit flüssiger Sauerstoff oder Luft gekühlt, so werden dieselben in feste, harte Massen übergeführt; diese feste Luft unterscheidet sich wesentlich von der früher gewonnenen gallertartigen. Mit Hülfe des flüssigen Wasserstoffs soll es möglich sein, Temperaturen von 20 bis 30° über dem absoluten Nullpunkt zu erreichen. Vielleicht gelingt es auch, auf diese Weise das Fluor zu verflüssigen. *Ltm.*

J. A. Fleming u. J. Dewar. Ueber die Dielektricitätsconstante von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft [1]. — Verfasser bestimmen durch den galvanometrisch gemessenen Ladungsstrom eines Condensators, der in die verflüssigten Gase getaucht wurde, dessen Capacität und damit die Dielektricitätsconstante D der flüssigen Gase. Es ergab sich für flüssigen Sauerstoff (— 182°) $D = 1{,}491$. Aus dem von Liveing und Dewar (1895) bestimmten Brechungsexponenten berechnet sich in bester Uebereinstimmung damit nach dem Maxwell'schen Gesetz $D = 1{,}484$. Für flüssige Luft fand sich, da dieselbe zum gröfsten Theil aus Sauerstoff besteht, D kaum merklich von dem Werth des Sauerstoffs verschieden. *Ab.*

A. Kellas u. W. Ramsay. Untersuchung der Gase aus gewissen Mineralwässern [2]. — Das entflammbare Gas der Quelle von Allhusen enthielt neben den gewöhnlichen Bestandtheilen (Stickstoff, Kohlenwasserstoff u. s. w.) auch 0,4 Proc. eines indifferenten Gases, welches das Spectrum des Argons zeigte. Helium war nicht zugegen. Ein nicht brennbares Gas von einer anderen Quelle desselben Ortes enthielt 0,5 Proc. und das Gas einer siedenden Quelle in der Nähe von Reykjavik auf Island 1,14 Proc. Argon. Auch hier fehlte das Helium. *Brt.*

William Ramsay u. Morris W. Travers. The gaseous constituents of certain mineral substances and natural waters [3]. — Da es zweifelhaft schien, ob Helium ein einheitliches Gas ist oder ein Gemisch von zwei Elementen, so wurde, weil im letzteren Falle die Möglichkeit vorlag, dafs durch Lösung in Wasser oder Bindung an Mineralien eine Entmischung stattgefunden habe, eine grofse Anzahl Mineralien und natürliche Wässer untersucht. Die Mineralien wurden mit saurem Kaliumsulfat in einer Röhre von Hartglas auf Rothgluth erhitzt, während durch eine Töpler-

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. **60**, 358. — [2] Daselbst **59**, 68—69. — [3] Daselbst, **60**, 442—448.

sche Luftpumpe die Gase entfernt und über Quecksilber aufgesammelt wurden. Die Gase der Quellen wurden an deren Eintrittsstelle in die Sammelbassins aufgefangen. Da in den zahlreichen untersuchten Mineralien wohl Helium und Argon und andere bekannte Gase gefunden wurden, aber kein neues Gas, so glauben die Verfasser Helium für einheitlich erklären zu dürfen. *v. Lb.*

W. A. Tilden. On the gases enclosed in crystalline rocks and minerals [1]). — Durch Versuche anderer Forscher, welche sich mit dem gleichen Problem beschäftigt haben, veranlafst, hat der Verfasser die Zusammensetzung der aus einer gröfseren Reihe von Mineralien beim Erhitzen im Vacuum abgegebenen Gase genauer untersucht und gefunden, dafs der Gehalt an Wasserstoff bis 88 Proc. und darüber betragen kann. Die Menge von Kohlensäure schwankt zwischen 5,5 und 78 Proc.; Kohlenoxyd sind zwischen 2,16 bis 20 Proc., Methan 0,5 bis 10 Proc. und Stickstoff zwischen 0,5 und 5 Proc. vorhanden. Die erheblichen Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd können nach Ansicht des Verfassers dadurch entstanden sein, dafs die Mineralien in einer an Kohlensäure und Wasserdampf reichen Atmosphäre bei Gegenwart reducirender Substanzen, wie Kohle und Metalle, in den krystallinischen Zustand übergegangen sind. Das Vorkommen von Kohlenwasserstoff ist nach den Aeufserungen von Mendelejeff an die Existenz von Kohlenstoff-Metallverbindungen (Eisen und Mangan) im Inneren der Erde gebunden, welche bei der Wechselwirkung mit Wasser in der bereits erwähnten Weise reagiren und zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen Anlafs geben können. Zu erwähnen ist, dafs die Gase resp. Flüssigkeiten in so kleinen Räumen enthalten sein müssen, dafs bei grober Zerkleinerung des Gesteins kein erheblicher Verlust an jenen entsteht. *Bt.*

William Ramsay and Morris W. Travers. The gaseous constituents of certain mineral substances [2]). — Die Verfasser theilen die Ergebnisse von Versuchen mit, welche unternommen worden waren, um zu sehen, ob das von verschiedenen Stoffen beim Erhitzen abgegebene Helium ein Gemisch ist, dessen Eigenschaften, wie Wellenlänge des von dem erhitzten Gase ausgesandten Lichtes, je nach den Mengenverhältnissen der Componenten veränderlich sein müfsten. Diese Beobachtungen und besonders auch die nach der in nachstehender Arbeit angegebenen Methode

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 455—457. — [2]) Daselbst, S. 442—448.

unternommenen Versuche haben ergeben, dafs Helium als ein elementares Gas zu betrachten ist. — Das Erhitzen der gut zerkleinerten Mineralien geschah mit oder ohne Zusatz von $KHSO_4$ in schwer schmelzbaren Glasröhren, welche gut evacuirt wurden. Fergusonit, Monazit, Samarkit, Columbit und Pechblende gaben Gase ab, welche vorwiegend aus Helium bestanden. Malacon aus Hitteroe in Norwegen enthält Argon und Helium. Andere Mineralien und mehrere Proben meteorischen Eisens gaben Wasserstoff oder Kohlensäure und Kohlenoxyd ab. In den Quellen von Harrogat und Strathpeffer sind ziemliche Mengen von Gasen gelöst, welche vorwiegend aus Argon bestehen. Besonders eingehend untersucht wurden die Quellen von Canterets in den Pyrenäen, welche Argon und Helium in wechselndem Verhältnifs enthalten. *Bt.*

G. P. Czernik. Ueber die Natur der Gase, ausgeschieden aus zwei Ceritmineralien kaukasischer Provenienz [1]). — Aus einem Ceritmineral (Uran enthaltend) gelang es dem Verfasser, durch Glühen oder durch Behandeln mit Schwefelsäure und Kaliumbisulfat 0,4 Proc. Argon, aus einem anderen (einer aschenreichen Steinkohle) 1,1 Proc. Helium zu erhalten. *Br.*

G. P. Czernik. Ueber die Natur der Gase, ausgeschieden aus zwei Ceritmineralien des Kaukasus [2]). — Verfasser beschreibt genauer seine Untersuchung der zwei kaukasischen Mineralien (vgl. vorstehendes Referat). Das eine, ein titansaurer Cerit mit 0,03 Proc. Uran, enthielt 1,1 Proc. an Gasen, und war im Verhältnifs Sauerstoff 4,8 Proc., Wasserstoff 3,6 Proc., Stickstoff und Argon 90,5 Proc. Beim Erhitzen des Minerals — im Vacuum oder im Kohlensäurestrom — bis zur Rothgluth betrug die Ausbeute an Argon 0,1 Proc.; bei der Einwirkung 25 proc. Schwefelsäure bei 60° 0,26 Proc.; beim Verschmelzen mit Kaliumbisulfat 0,4 Proc. Verfasser glaubt daher, dafs Argon im Mineral chemisch gebunden enthalten ist. Das zweite Mineral — eine Steinkohle aus den Gruben von Tkwibulsk nahe Kutais — lieferte eine Asche, welche 10 Proc. Cer-Lanthan- und Didymoxyd, 18 Proc. Kieselsäure, 11 Proc. Aluminiumoxyd, 52 Proc. Calciumsulfat, Spuren von Eisen, Mangan, Magnesium, Kalium und Natrium enthielt. Die Cermetalle waren im Verhältnifs vorhanden: 38,6 Proc. Ceroxyd, 37,1 Proc. Lanthanoxyd, 23,4 Proc. Didymoxyd. Auch nach dem Erhitzen der Asche bis zur Weifsgluth

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 215; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 374. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 292—302; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 674.

konnten derselben durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat 1,1 Proc. Helium entzogen werden. Verfasser beobachtete bei der spectroskopischen Untersuchung des Argons und Heliums, dafs das Spectrum des ersteren bei andauernder Einwirkung des elektrischen Funkens nicht verändert wird, jedoch laufen die Platinelektroden nach 72 Stunden stahlgrau, nach 96 Stunden tief dunkelblau an; beim Helium werden durch längere Einwirkung des elektrischen Funkens die Linien 501 $\mu\mu$ und 319 $\mu\mu$ abgeschwächt; die Platinelektroden bedecken sich dabei mit einem rothbraunen Anlauf, der beim Erhitzen verschwindet. *Br.*

Aug. Hagenbach. Ein Versuch, die beiden Bestandtheile des Cleveïtgases durch Diffusion zu trennen [1]). — Zur Lösung der noch streitigen Frage, ob sich durch Diffusion des aus Cleveït gewonnenen Gases eine Trennung in zwei Bestandtheile bewirken lasse, von denen nur der eine gewisse Spectrallinien zeige, wollte der Verfasser durch eigene Versuche beitragen. Die Diffusionsversuche erfolgten zunächst unter Anwendung von Gypspfropfen, und als diese sich zu Diffusionsversuchen im Vacuum nicht geeignet erwiesen, weil sie sich etwas von der Glaswand ablösen, unter Anwendung von geprefstem Graphit. In jedem Falle wies der zuerst diffundirte Bestandtheil die gelbe Linie D_3 auf, die beim Fortgang der Diffusion schon ziemliche Lichtstärke erreichte, noch ehe die grüne Linie deutlich sichtbar wurde. Es wurden mehrere Proben des diffundirten Gases in dem Moment gesammelt, in dem die grüne Linie eben sichtbar wurde. Die vereinigten Proben wurden noch wiederholt der fractionirten Diffusion unterworfen. Es ergab sich aber bei photographischer Untersuchung des Spectrums, dafs das diffundirte Gas alle für Helium und seinen Begleiter, das Parhelium, charakteristischen Linien gab. Das frühere Auftreten der gelben Linie bei der Diffusion gegen einen leeren Raum kann auch dadurch gedeutet werden, dafs die gelbe Linie bei zunehmender Verdünnung am längsten sichtbar bleibt; das wurde auch direct durch Evacuirung eines mit Cleveïtgas gefüllten Geifslerrohres erwiesen. Ein mehr positives Ergebnifs hatten Versuche zur Feststellung eines Dichteunterschiedes in den Producten der fractionirten Diffusion von Cleveïtgas. Das Gas wurde durch zwei Luftpumpen unter vermindertem Druck an der porösen Oberfläche vorbeigeführt. Als solche diente, da die Diffusion durch Graphit zu langsam erfolgt, ein unglasirtes Porcellanrohr. Die Dichte des diffundirten und des nichtdiffundirten Theiles

[1]) Ann. Phys. [2] 60, 124—133.

wurde durch Wägung der Gase in einem Glasrohre von bekanntem Volumen bestimmt. Das Gewicht von 138,20 ccm des Ausgangsmaterials betrug 20,80 mg, die Dichte, bezogen auf Wasserstoff = 1, also 2,315. Diffundirt waren 44,84 ccm mit einer Dichte von 2,032. Von dem nicht diffundirten Antheil wurden 86,8 ccm gewogen; ihre Dichte war 2,576. Es bestätigt sich also, dafs durch Diffusion Cleveïtgas in Fractionen verschiedener Dichte zerlegt werden kann. Das Ausgangsmaterial war nach spectrographischer Untersuchung rein. Dafs während der Diffusion Spuren von Verunreinigungen hinzukamen, ist nicht unmöglich; doch ist es ausgeschlossen, dafs alle Differenzen nur auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. *Bdl.*

Lord Rayleigh. Argon und Helium [1]). — Die Annahme Brauner's, dafs Argon und Helium polymere Modificationen von Stickstoff und Wasserstoff seien, ist wenig wahrscheinlich, wenn man betrachtet, dafs das Brechungsvermögen beider Substanzen bedeutend kleiner ist als ihre vermuthlichen Componenten. Auch scheint es erlaubt, die specifischen Wärmen der Gase aus dem constanten Verhältnifs $Cp : Cv$ und aus der nach dem Princip von R. Mayer ebenfalls constanten Differenz $(Cp - Cv)$ zu berechnen, da nicht anzunehmen ist, dafs hier Ausnahmen von den Gesetzen der Thermodynamik vorliegen. *Mr.*

H. Wilde. Ueber die Atomgewichte des Argons und des Heliums [2]). — Es ist nicht gelungen, durch die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen oder einer Funkenstrecke bei —76° das Spectrum des Argons in das des Stickstoffs oder umgekehrt zu verwandeln. Der Verfasser sieht sich dadurch vorläufig gezwungen, dem Argon einen besonderen Platz in seinem System der Elemente anzuweisen. Er wählt den Platz 3 H × 7 zwischen Stickstoff und Silicium, welchem die Inactivität des Argons zu entsprechen scheint. Für das Helium wählt der Verfasser den Platz H × 2 in der zweiten Reihe seiner Tafel, die in den Manchester Memoirs von 1878, 1886 und 1895 veröffentlicht worden ist. *Bdl.*

Berthelot. Remarques sur les chaleurs spécifiques des gaz élémentaires et sur leurs constitution atomique [3]). — Die Elemente, welche nach der Gasdichtemessung als einatomige zu betrachten sind, wie Quecksilber, Argon, Helium, vielleicht auch Zink und Cadmium, haben die Molekularwärme 3. Eine zweite

[1]) Chem. Centr. 68, I, 14; Chem. News 74, 260. — [2]) Compt. rend. 125, 650—651. — [3]) Daselbst 124, 119—125.

Gruppe, die nicht merkbar sich dissociirenden zweiatomigen, wie Stickstoff und Sauerstoff, die Molekularwärme 4,8, die sich dissociirenden, wie die Halogene, 6,6. Eine letzte Gruppe, die vieratomigen, wie Phosphor und Arsen, 11,4. Der Verfasser macht nun darauf aufmerksam, dafs das Wachsen der specifischen Wärme durch die geleistete Dissociationsarbeit bedingt ist, und hebt hervor, dafs das Verhältnifs der Molekularwärmen, wenn man die Sauerstoffgruppe nicht berücksichtigt, nahezu 1 : 2 : 4 gleich den Atomverhältnifszahlen der Moleküle ist. *v. Lb.*

J. N. Collie u. William Ramsay [1]) haben *über das Verhalten von Argon und Helium bei der elektrischen Entladung* gearbeitet. Zuerst wurde im Anschlufs an Arbeiten Natterer's untersucht, ob die Länge, auf die Inductionsfunken in Argon und Helium bei Atmosphärendruck überschlagen, sich von der in anderen Gasen unterscheidet. Der Apparat bestand aus einer Glasröhre, in die die Elektroden (aus Platindrähten mit Knopf bestehend) eingeschmolzen waren. Die eine war an einer langen Spirale aus sehr dünnem Kupferdraht befestigt und von einem Glasröhrchen mit einer Rolle aus weichem Eisendraht umgeben, so dafs sie durch einen Magneten bewegt werden konnte. Die Funkenlänge betrug bei: Sauerstoff 23,0; Luft 33,0; Wasserstoff 39,0; Argon 45,5 und Helium wahrscheinlich 250 oder 300 mm. Unter einem gewissen Druck geht die Funkenentladung in eine Bandentladung über. Dieser Druck beträgt bei Luft 73 oder 74 mm; Wasserstoff 42 oder 43; Sauerstoff 81; Kohlendioxyd 92 oder 94; Cyan 23; Stickstoff 33; Kohlenoxyd 49 und bei Helium 1270 mm. Also zeigt eine mit Helium bei gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllte Plücker'sche Röhre alle Erscheinungen einer Vacuumröhre. Bei den Untersuchungen über die Sichtbarkeit des Spectrums eines Gases bei Gegenwart eines anderen in Vacuumröhren ohne Elektroden, wozu der Apparat angegeben wird, zeigte sich Folgendes. In Wasserstoff und Stickstoff müssen relativ grofse Mengen Helium (über 10 Proc.) und Argon (über 37 Proc.) zugegen sein, ehe ihre Spectra sichtbar werden; während dagegen aufserordentlich kleine Mengen Wasserstoff (0,001 Proc.) und Stickstoff (über 0,01 bezw. 0,08 Proc.) in Helium und Argon sichtbar sind, Stickstoff um so eher, je höher der Druck ist. Dem Argon mufs eine bedeutende Menge Helium (über 33 Proc. bei 2,62 mm Druck, über 25 Proc. bei 0,58 mm) beigefügt werden, ehe das letztere Gas sichtbar wird. Dagegen ist eine Spur

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 257—270.

(0,06 Proc.) Argon im Helium bei allen Drucken sichtbar. Durch Vereinigung dieser Resultate mit den vorher aufgeführten ergiebt sich, dafs bei Atmosphärendruck die Entladung viel williger durch Helium als durch die anderen Gase geht, bei sehr niedrigen Drucken das Verhalten aber umgekehrt ist, und dafs der Strom besser durch Stickstoff als durch Argon geleitet wird. *Ps.*

K. Olszewski. Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen[1]. — Es wurde versucht, vermittelst eines Cailletet'schen Apparates, dessen Glasröhre von flüssigem Wasserstoff oder flüssiger Luft umgeben war, dessen Sieden aufserdem durch Evacuiren beschleunigt wurde, Helium zu verflüssigen. Auch bei raschem Ausströmen des auf 125 bis 140 Atm. zusammengeprefsten und auf — 220° abgekühlten Heliums zeigte sich keine Nebelbildung. Da man hieraus eine Abkühlung auf — 263,9 berechnen kann, so liegt der Siedepunkt des Heliums wahrscheinlich 20° tiefer als der des Wasserstoffs. Es empfiehlt sich deshalb, das Gas als Füllung für Gasthermometer zu verwenden. *v. Lb.*

Berthelot. Recherches sur l'hélium[2]. — Der Inhalt dieser Abhandlung deckt sich im Wesentlichen mit dem der folgenden, nur sind die Versuche eingehender beschrieben. *Bt.*

Berthelot. Recherches sur l'hélium[3]. — Der Verfasser theilt über Versuche mit, welche in der früher[4] angegebenen Weise angestellt wurden und die auf die Bildung von Verbindungen des Heliums mit anderen Stoffen bei Gegenwart von Quecksilber unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen gerichtet waren. Auf Hg wirken Stickstoff, Argon und Helium nicht ein, dagegen werden diese Gase durch Benzol absorbirt. Bei dem letzteren zeigen sich nach längerer Einwirkung charakteristische Leuchterscheinungen, welche bei näherer Untersuchung die Linien für Argon und Helium resp. Kohlenwasserstoffe und Quecksilber erkennen lassen. In gleicher Weise werden die Gase von Schwefelkohlenstoff gebunden, Stickstoff sehr schnell, Argon und Helium langsam und zwar ungefähr in gleichem Betrage. Beim Erwärmen wird Helium wieder abgegeben; die Uebereinstimmung des abgegebenen Gases in spectroskopischer Beziehung mit dem angewandten Gase hat der Verfasser ebenfalls ermittelt. *Bt.*

William Ramsay und Morris W. Travers. An attempt to cause Helium and Argon to pass through redhot Palladium,

---

[1]) Wiedem. Ann. 59, 184—192. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 11, 15—27. — [3]) Compt. rend. 124, 113—119. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 7, 5.

Platin or Iron [1]). — Die Versuche, welche so angestellt wurden, dafs eine zwischen zwei schwer schmelzbaren Glasröhren befestigte und mit einer Platte aus dem betreffenden Metall verschlossene Metallröhre mit Hülfe eines Gebläses auf etwa 950° erhitzt wurde, während die eine Glasröhre mit einer Plücker'schen Röhre und diese mit der Töplerpumpe in Verbindung stand, die andere mit dem Argon- resp. Heliumbehältnifs, haben ergeben, dafs die Gase mit jenen Metallen keine Verbindungen eingehen resp. darin bei Rothgluth nicht löslich sind. *Bt.*

Morris W. Travers. Some experiments on helium [2]). — Um zu entscheiden, ob Helium ein Gemisch von zwei oder mehreren einatomigen Gasen ist, welche in verschiedenem Grade von fein vertheiltem Platin, wie es von Platinkathoden durch starke Entladungen verstäubt wird, absorbirt werden, hat der Verfasser die Veränderung des Lichts des zum Glühen erhitzten Heliums, mit welchem eine geeignet gestaltete Röhre bei 3 mm Druck gefüllt war, beobachtet. Die Versuche haben ergeben, dafs das Glühlicht von Gelb in Grün übergeht unter gleichzeitigem Auftreten von Phosphorescenzerscheinungen. Diese Verhältnisse sind aber nicht die Folge einer Zerlegung des Heliums in zwei Bestandtheile, sondern die Veränderungen treten mit Verminderung des Druckes durch Absorption des Gases durch fein vertheiltes Platin auf. Beim Erwärmen der Röhre, wobei das Gas ganz oder theilweise abgegeben wird, geht die Veränderung wieder zurück. Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoffverbindungen werden auch absorbirt, nicht dagegen oder wenigstens in viel schwächerem Grade das Argon. Durch eine Anordnung, bei welcher das Gas die Röhre wiederholt passirt, ist es möglich, Helium von Argon, wenn nur 2 Proc. von dem ersteren vorhanden sind, zu trennen. *Bt.*

A. Kellas. Procentgehalt an Argon in der atmosphärischen und der ausgeathmeten Luft [3]). — Im Stickstoff aus atmosphärischer Luft wurde 1,186 Vol.-Proc. Argon gefunden, statt der ursprünglich von Rayleigh und Ramsay angegebenen Werthe 1,03 bis 1,11. Dagegen enthielt der Stickstoff der normalen ausgeathmeten Luft 1,210 Vol.-Proc. Argon. Es enthält somit die ausgeathmete Luft nur wenig mehr Argon als die atmosphärische. *Brt.*

C. Le Roy Parker. Our present knowledge of Argon; with a partial bibliography [4]). — Der Verfasser giebt eine Uebersicht

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 61, 267. — [2]) Daselbst 60, 449—453. — [3]) Daselbst 59, 66—68. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 124—138.

über die zahlreichen Abhandlungen, welche die Darstellung, das Vorkommen in der Natur, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie die verschiedenen Ansichten über die Natur und die Atomgröfse des Argons betreffen. Im Besonderen werden die spectroskopischen Beziehungen zu Stickstoff und anderen Elementen erörtert und es werden die Versuche erwähnt, welche auf die Ermittelung von Verbindungen gerichtet waren. Hiervon sind hervorzuheben die Verbindungen mit Benzol [1]), Schwefelkohlenstoff und Quecksilber, welche Berthelot [2]) gefunden zu haben glaubt, und das von Villard [3]) bei Anwendung hohen Druckes gefundene Hydrat. *Bt.*

H. Kayser. Ueber die Spectren des Argons [4]). — Die Arbeit betrifft eine genaue Untersuchung und Ausmessung des rothen und blauen Argonspectrums mit Hülfe eines grofsen Rowland'schen Concavgitters von 6,5 m Krümmungsradius und 6″ Oeffnung. Die beiden Spectra des Argons sind völlig unabhängig von einander und zwar entsteht bei kleinerem Drucke das blaue, bei höherem das rothe Spectrum und jedes läfst sich bei genügender Sorgfalt völlig rein erhalten. Im Argon zeigen auch Aluminiumelektroden starkes Zerstäuben, was mit allmählichem Verschwinden des Argons verbunden ist, doch hat Kayser nicht feststellen können, ob es sich um Absorption oder chemische Bindung des Gases durch das zerstäubte Metall handelt. Die Messungen stimmen bei den von Eder und Valenta gemessenen Linien mit diesen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Die chemische Natur des Argons ist durch die Spectralanalyse nicht aufgeklärt, doch ist auch nichts beobachtet worden, was zu dem Schlusse berechtigen könnte, dafs Argon ein Gemisch mehrerer Elemente sei. *Bs.*

S. Friedländer. Ueber Argon [5]). — Die spectroskopische Untersuchung wurde mit einer Probe unternommen, die H. Landolt aus der Berliner Atmosphäre unter Anwendung von Lithium erhalten hatte. Unter Einwirkung des Stromes trat die Erscheinung der elektrischen Verdampfung ein. Ein Theil des Platins erschien als schwarzer Spiegel an der Glaswandung. Zunächst wurden von den Verunreinigungen Lithium, Natrium, Quecksilber, Wasserstoff und Stickstoff beobachtet, aber in äufserst geringen Spuren. Nach einigen Tagen waren die Linien dieser Elemente

[1]) Compt. rend. 120, 581. — [2]) Daselbst, S. 1316. — [3]) Daselbst 123, 377. — [4]) Berl. Akad. Ber. 24, 551—564. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 657—667.

fast sämmtlich verschwunden, bis auf die *Linie 420,0* des Stickstoffs, die beiden Elementen, also auch dem *Argon* anzugehören scheint. Bei weiterem Einwirken des Inductionsstromes wird die Intensität der Argonlinien schwächer, bis zum endlichen Verschwinden. In diesem Intervall blitzt, wenn auch schwach, die *Heliumlinie* $D_3 = 587,5$ auf, um dann auch nach und nach zu verschwinden. Währenddessen hatte sich die ganze Röhre durch verdampftes Platin geschwärzt. Argon reagirt demnach mit Platin, ebenso Helium, dessen Vorhandensein in der Atmosphäre durch diese Untersuchung wiederum bestätigt ist. *Mr.*

Phosphor.

H. Hilbert und A. Frank. Darstellung von Phosphor etc. aus phosphorsäurehaltigen Materialien [1]. (Engl. Pat. Nr. 18785 vom 7. Oct. 1895.) — Das Verfahren beruht darauf, das mit Kohle innig gemischte Material in einem elektrischen oder Nickelofen unter Luftabschlufs zu erhitzen, indem der nach dem Schema: $Ca_3(PO_4)_2 + 14C = 3CaC_2 + 2P + 8CO$ oder $4AlPO_4 + 19C = Al_4C_3 + 4P + 16CO$ gebildete Phosphor abgetrieben und condensirt, das Carbid hingegen abgestochen wird. *Bt.*

Joudrain. Procédé de fabrication du phosphore [2]. (11. Juli 1896.) — Den Gegenstand des Patentes bildet ein Verfahren zur Gewinnung von Phosphor durch Dissociation von Phosphormetallverbindungen oder durch Einwirkung von Kohlenstoff oder Silicium auf diese. Die Phosphormetallverbindungen entstehen durch Reduction von Phosphaten mittelst Kohlenstoff oder Wasserstoff bei geeigneten Temperaturbedingungen; gleichzeitig findet Bildung von Phosphor und Carbid statt. *Bt.*

L. L. Billandot, Paris. Phosphorus, an improved process of manufacturing [3]. (Engl. Pat. Nr. 15977 vom 18. Juli 1896.) — Der Inhalt dieses Patentes betrifft dasselbe Verfahren wie das in dem vorhergehenden Referat erwähnte. *Bt.*

Strehlenert [4] führt bei seinem *Verfahren zur Fabrikation von Phosphor* die Phosphorsäure durch Elektrolyse erst in Metaphosphorsäure über. Diese wird entweder durch Kohle zersetzt oder in U-Röhren, deren gekrümmter Theil von den Schenkeln

---

[1] Chemikerzeit. 21, 179; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 412 (D. R.-P. Nr. 92838). — [2] Monit. scientif. 11, 47. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 16, 745. — [4] Franz. Pat. Nr. 252730 vom 24. December 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 186.

durch eine nicht leitende Substanz getrennt ist, bei Hellrothgluth elektrolysirt. *Ps.*

Spica. Zur Bestimmung des Phosphors [1]). — Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen prüfe man zunächst nach Mitscherlich, ob Phosphor zugegen ist, und bestimme nach dem Verfahren von R. Fresenius und C. Neubauer [2]), welches der Verfasser etwas modificirt hat, den freien oder in direct flüchtiger Verbindung vorhandenen Phosphor. Um diejenigen Phosphorverbindungen zu ermitteln, welche durch nascirenden Wasserstoff reducirt werden, verarbeitet Verfasser den Rückstand von der Destillation im Kohlensäurestrome, und zwar verwendet er dabei im Princip das von Blondlot modificirte Dussard'sche Verfahren [3]). Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit und die vorgelegte Silberlösung wird mit Salpetersäure oxydirt, das Silber ausgefällt und die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammonium bestimmt. *Brt.*

H. Nattermann und A. Hilger. Ueber den Nachweis des Phosphors bei forensisch-chemischen Arbeiten [4]). — Sie haben die zum Nachweise des Phosphors bezw. der *phosphorigen Säure* dienenden Methoden einem kritischen Studium unterworfen, und zwar die Verfahren von Scherer, Mitscherlich und Dussard-Blondlot, von welchen das zweite lediglich zur Aufsuchung des elementaren Phosphors und das letzte vornehmlich zum Nachweise der phosphorigen Säure bestimmt ist. Das Mitscherlich-sche Verfahren wurde derart modificirt, dafs 92,4 bis 95,0 Proc. des elementaren Phosphors abdestilliren. Die Methode Dussard-Blondlot ist ebenfalls abgeändert worden. Die Verfasser stellen schliefslich mehrere Folgerungen auf. Unter Anderem sagen sie, dafs man nach Mitscherlich's Methode noch 0,00006 g Phosphor auffinden kann. Die Oxydation des Phosphors in Speiseresten u. s. w. erfolgt durch die Luft. Eintrocknen der Stoffe, Fäulnifsprocesse u. s. w. wirken der Oxydation entgegen. 0,003 g Phosphor konnten in faulenden organischen Materien noch nach sechs Monaten erkannt werden. Bei der Destillation des Phosphors mit Wasserdampf entstehen Säuren des Phosphors und rother Phosphor. Die Methode Dussard-Blondlot giebt nur $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der vorliegenden phosphorigen Säure. Die geringste durch die Flammenreaction beim Dussard-Blondlot'schen Ver-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 347—348. — [2]) JB. f. 1862, S. 564; R. Fresenius, Qualitative Analyse, 16. Aufl., S. 521. — [3]) JB. f. 1861, S. 821; R. Fresenius, Qualitative Analyse, 16. Aufl., S. 521. — [4]) Chem. Centr. 68, II, 981—982 (aus Forschungsber. über Lebensm. 4, 241—258).

fahren nachweisbare Phosphormenge ist 0,000 000 06 g. Bei forensischen Untersuchungen ist das Absorptionsvermögen des Kupferchlorürs gegen Phosphorwasserstoff für die Erkennung der phosphorigen Säure von Bedeutung. *Brt.*

Seyda. Phosphorbestimmung im Oleum phosphoratum [1]). — Man kocht 30 Tropfen des *Phosphoröls* mit 20 ccm rauchender Salpetersäure eine Stunde lang, kocht die Hauptmenge der Säure fort, spült mit heifsem Wasser in eine Platinschale, verdampft zur Trockne, löst in einer warmen Auflösung von 3 g Soda und 1 g Salpeter, dampft ein, verkohlt, verbrennt unter weiterem Salpeterzusatze und bestimmt dann die Phosphorsäure nach bekannten Methoden. *Brt.*

Henryk Arctowski [2]) führte *einige Versuche über die Flüchtigkeit des rothen Phosphors* aus. Obwohl nach Hittorf [3]) rother Phosphor unterhalb 260° nicht flüchtig sein soll, konnte gezeigt werden, dafs eine solche Verflüchtigung schon bei 100° eintritt. Es wurde sowohl bei gewöhnlichem, wie bei vermindertem Druck gearbeitet und zu den Versuchen besondere Apparate benutzt, deren Anordnung im Original nachzusehen ist. *Sm.*

E. D. Campbell und S. C. Babcock. Ueber den Einflufs des Erhitzens und des Kohlenstoffgehaltes auf die Löslichkeit des Phosphors in Stahlsorten [4]). — Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt auch die durch Phosphor veranlafste Sprödigkeit gewisser Stahlsorten. Bei gleichem C-Gehalt bewirkt Phosphor die bedeutendste Sprödigkeit in gehärtetem Stahl. Um zu prüfen, ob die Vertheilung und damit die Löslichkeit des Phosphors in Mercurichlorid in irgend welcher Beziehung stehen, wurde die betreffende Stahlprobe mit Wasser und Mercurichlorid geschüttelt und im Filtrat wurde dann die Phosphorsäure bestimmt. Von dem Rückstande wurde dann ein Theil mit 4 proc. Salzsäure extrahirt und auch in diesem Filtrat der lösliche Phosphor bestimmt. Besonders wird dann noch der Gesammtphosphor ermittelt. Bei einem Stahl mit 0,1 Proc. C und 0,119 Proc. P hatte Härten und Anlassen keinen Einflufs auf die Vertheilung von P. Steigt der C-Gehalt auf 0,37 und 0,73 Proc., so sinkt beim Härten der in Mercurichlorid und Salzsäure lösliche Theil des Phosphors, steigt dagegen beim Anlassen des Stahls. *Mr.*

E. D. Campbell u. S. C. Babcock. Weitere Untersuchungen

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 337 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. [12] **3**, 225. — [3]) JB. f. 1865, Anorg. Chem. — [4]) Chem. Centr. **68**, I, 18; Amer. Chem. J. **18**, 719—723.

über den Einfluſs der heiſsen Behandlung und des Kohlenstoffs auf die Löslichkeit des Phosphors im Stahl [1]). — Die Verfasser haben ihre [2]) Untersuchungen über obigen Gegenstand fortgesetzt. Die damals angewendete analytische Methode ist vereinfacht worden. 5 g Stahl werden mit 35 g Quecksilberchlorid und 100 ccm 2 proc. Salzsäure in verschlossenem Gefäſse 1 bis $1^1/_2$ Stunden stehen lassen, worauf man mit Hülfe einer Luftpumpe vom ausgeschiedenen metallischen Quecksilber abfiltrirt. Das Filtrat versetzt man mit Eisenchlorid und essigsaurem Ammonium, um dann nahezu auf Siedetemperatur zu erhitzen, wodurch alle Phosphorsäure neben basischem Eisenacetat ausgefällt wird. Im nicht ausgewaschenen Niederschlage bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Der Phosphor kann im Stahle in wenigstens zwei Formen vorliegen. Der Einfluſs des ersteren auf die physikalischen Eigenschaften des Stahles hängt ebensowohl von der Menge wie von der Verbindungsform des Phosphors ab. *Brt.*

A. Besson. Action de l'eau sur le chlorure de phosphoryle [3]). — Die Arbeit betrifft das nähere Studium der Entstehungsbedingungen des S. 591 erwähnten *Metaphosphorylchlorids*, PO_2Cl, und des *Pyrophosphorylchlorids*, $P_2O_3Cl_4$. Die Ausbeuten an dem letzteren sind besser, wenn nach dem Zusatz des Wassers zum Phosphorchlorid zunächst im offenen Gefäſse zur Verjagung der Salzsäure und darauf einige Stunden im geschlossenen Gefäſse auf dem Wasserbade erhitzt wird. Durch Erhitzen des Reactionsproductes im Vacuum bis gegen 100° wird dasselbe in einen flüchtigen Theil, welcher vorwiegend aus $P_2O_3Cl_4$, neben etwas $POCl_3$ besteht, und einen Rückstand von Metaphosphorylchlorid und Orthophosphorsäure zerlegt. Die Entfernung des Phosphoroxychlorids gelingt durch lange fortgesetztes Erhitzen auf 25 bis 30° bei vermindertem Druck. Bei etwa 110° findet schon in erheblichem Betrage Zersetzung nach dem Schema $P_2O_3Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$ statt, während bei noch höherer Temperatur das letztere in $POCl_3$ und P_2O_5 zerfällt. Das Pyrophosphorylchlorid ist in Wasser löslich und erstarrt nicht beim Abkühlen auf —50°. Die Bildung dieser Verbindung ist entsprechend der S. 592 erwähnten Wechselwirkung zwischen Phosphorylchlorid und Schwefelwasserstoff unter Entstehung von $P_2O_2SCl_4$. *Bt.*

A. Besson. Action des hydrogènes sulfuré et sélénié sur le chlorure de phosphoryle [4]). — Trockener Schwefelwasserstoff

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 786—790. — [2]) Daselbst 18, 719. — [3]) Compt. rend. 124, 1099—1102. — [4]) Daselbst, S. 151—153.

wirkt bei 0° auf Phosphoroxychlorid unter Bildung eines gelblich-weifsen amorphen und geringer Mengen eines krystallinischen Körpers, welche die gleiche Zusammensetzung: $P_2O_2S_3$ haben. Die Verbindung geht aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über, wenn dieselbe mit einem Ueberschufs von Oxychlorid auf 150° erhitzt wird. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 300°, während unter gewöhnlichen Verhältnissen Zersetzung in P_2S_5 und P_2O_5 eintritt. Durch Wasser findet Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. — Unter gewissen Bedingungen (bei 100°) findet vollkommener Verbrauch des H_2S statt und das Product, $P_2O_2SCl_4$, ist eine farblose, bei 104° unter 10 mm Druck siedende Flüssigkeit. Ein beim Destilliren bleibender Rückstand von unbestimmter Zusammensetzung giebt beim Erhitzen auf 300 bis 350° im Vacuum ein gelbes Sublimat von Phosphorpentasulfid und farblose, glänzende Krystalle von Pentoxyd. Ein schliefslich bleibender, Chlor, Schwefel und Phosphor enthaltender, glasartiger Rückstand wirkt stark auf Glasgefäfse ein. Selenwasserstoff wirkt selbst bei 100° nur langsam nach dem Schema: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2S_5 + 2PO_2Cl$ ein. Das Pentaselenid bildet einen schwarzbraunen Ueberzug. *Bt.*

A. Besson. Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore: Oxychlorure phosphoreux [1]). — Bei der Einwirkung von geringen Mengen Wasser auf PCl_3 bildet sich in gewissem Betrage Oxychlorür, $POCl$, welches sich im Ueberschufs von PCl_3 löst und nach Entfernen des letzteren durch Destillation unter vermindertem Druck als fester, durchsichtiger, schwach nach $POCl_3$ riechender Körper erhalten werden kann. Das Oxychlorür ist hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Hinterlassung eines röthlich-gelben Rückstandes, welcher ein Product der Zersetzung durch Licht und Wärme ist. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Oxychlorür unlöslich, mit Cl vereinigt es sich unter Bildung von $POCl_3$. Die Ausbeuten sind auch bei Verwendung gröfserer Mengen PCl_3 sehr klein gewesen. *Bt.*

A. Besson. Contribution à l'histoire des jodures de phosphore [2]). — Wegen der grofsen Löslichkeit des Trijodphosphors gelangt man bei der Darstellung durch Lösen der Componenten in Schwefelkohlenstoff und Abdunsten zu unreinen Producten. Der Verfasser hat deshalb die Verbindung durch Einwirkung von trockenem HJ auf PCl_3 dargestellt. Die rothen Krystalle

---

[1]) Compt. rend. 125, 771—772. — [2]) Daselbst 124, 1346—1349.

schmelzen bei 61° und werden durch Wasser vollkommen zersetzt. Unterhalb 100° läſst sich die Verbindung unter vermindertem Druck sublimiren. Durch Schütteln der Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber tritt unter Bindung des J durch Hg Entfärbung ein, Ag reducirt nur bis P_2J_4. Diese Verbindung, mit dem Schmelzp. 110°, erleidet beim Sublimiren zwischen 100 und 120° Zersetzung in PJ_3 und amorphen Phosphor. — Der nach Angaben von Gautier nach dem Schema: $3P_2J_4 + 12AgCl = 4PCl_3 + 12AgJ + P_2$ entstehende Phosphor ist nicht die weiſse Modification, sondern die amorphe; erstere entsteht erst durch Destillation mit der letzteren. Die Beobachtungen des Verhaltens von weiſsem Phosphor, welcher unter Tetrachlorkohlenstoff geschmolzen und mit einer Lösung von J in CCl_4 übergossen wird, führen den Verfasser zu der Annahme, daſs sich eine unbeständige Verbindung P_2J_4 bildet, welche unter dem Einflusse von Licht und Wärme in gewisser Abhängigkeit von der Concentration in P_2J_4 und rothen Phosphor zerfällt. *Bt.*

A. Besson. Action du gaz iodhydrique et de l'iodure de phosphonium sur le chlorure de Thiophosphoryle [1]). — Jodwasserstoff löst sich in durch eine Kältemischung abgekühltes Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$, ohne Reaction auf. Bei 0° C. dagegen färbt sich die Flüssigkeit unter Abspaltung von HCl und H_2S schwarz und es bilden sich rothe Krystalle des Phosphortrijodids nach der Gleichung: $PSCl_3 + 5HJ = PJ_3 + J_2 + H_2S + 3HCl$. Die Reaction verläuft also vollkommen analog der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phosphoroxychlorid. Arbeitet man dagegen in zugeschmolzenen Röhren, so erhält man je nach der angewandten Temperatur verschiedene Producte. Jedesmal jedoch beobachtet man die Abscheidung von Jod und variable Mengen von HCl und H_2S. Destillirt man das Reactionsproduct bei 100° im Vacuum ab, so geht auſser Jod und unverändertem Thiophosphorylchlorid auch Phosphortrijodid über. Der feste Rückstand wurde mehrfach mit CS_2 gewaschen und so braune Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel P_2S_3 entspricht. Diese Krystalle sublimiren im Vacuum vollständig bei 250°. Die verschiedenen Fractionen gaben Gehalte an Schwefel, die zwischen denen aus den Formeln P_2S_3 und P_2S_5 berechneten schwanken. Da es erwiesen ist, daſs H_2S auf $PSCl_3$ unter Bildung von P_2S_3 reagirt, ist zunächst anzunehmen, daſs auch hier der im ersten Stadium entstandene H_2S auf $PSCl_3$ eingewirkt

[1]) Compt. rend. 122, 1200—1202.

hat. Um nun nachzuweisen, ob nicht auch aus H_2S und PJ_3 Phosphortrisulfid entstehen konnte, wurde mit H_2S gesättigter Tetrachlorkohlenstoff mit PJ_3 im Einschlufsrohr 24 Stunden auf 100° erwärmt, aber es bildete sich nur sehr wenig P_2S_3. Wir haben es hier offenbar mit einer umkehrbaren Reaction zu thun, da aus P_2S_3 und HJ unter denselben Umständen sich Schwefelwasserstoff bildet. Die Schwefelkohlenstofflösungen, mit denen die Krystalle des Gemenges von P_2S_3 und P_2S_5 gewaschen wurden, versetzt man zur Entfernung des freien Jods mit Hg, die nun restirende orange Lösung enthält geringe Mengen eines schwer zu reinigenden Körpers, dessen Zusammensetzung wohl der Formel P_2SJ_2 entspricht. Das Jodosulfid schmilzt bei 75°, zersetzt sich in der Wärme, sublimirt nicht und spaltet an der Luft H_2S und HJ ab. Ein Versuch, aus PH_4J und $PSCl_3$ im geschlossenen Rohre zu dem Jodosulfid zu gelangen, verlief ergebnifslos. Es konnte nur aufser H_2S, HCl, J und PJ_3 die Bildung von P_2S_3 constatirt werden. *Mr.*

M. R. Vidal. Quelques réactions du phospham[1]. — Phospham, welches in reichlicher Ausbeute durch Erwärmen von Phosphorpentasulfid mit Ammoniumchlorid in geeigneten Mengenverhältnissen gewonnen wird, giebt beim Erhitzen mit Alkalicarbonat auf Dunkelroth- bis Weifsgluth neben Dialkaliphosphat zwei Molekeln Alkalicyanat. Alkalioxalat giebt statt dessen Cyan. — Mit Methyl- und Aethylalkohol sowie mit Phenol setzt sich Phospham nach folgendem Schema um: $PN_2H + 4ROH = PO.(OH)(ONH_2R_2)_2 = PO_2NH_3R + ROH + NHR_2$. Beim Erhitzen mit Aethylenglycol erfolgt nicht Bildung von Aethylendiamin, sondern es findet neben Bildung von Diammoniumphosphat Entwickelung von Acetylen statt: $2C_2H_4(OH)_2 + PN_2H = PO.(OH)(ONH_4)_2 + 2C_2H_2$. Die Reaction kann bequem in einem offenen Gefäfse durch allmähliches Zugeben des Glycols auf das erwärmte Phospham bewirkt werden. *Bt.*

H. N. Stokes. On the chloronitrides of Phosphorus[2]. — Werden gleiche molekulare Mengen von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid im geschlossenen Rohr auf 150° und nach öfterem Ablassen der entwickelten Gase (HCl) allmählich auf 200° erhitzt, so entsteht eine butterartige Masse oder eine mit feinen Prismen und Tafeln durchsetzte dicke Flüssigkeit. Letztere giebt beim Destilliren ein festes Gemisch von etwa 50 Proc. $P_3N_3Cl_6$, 25 Proc. $P_4N_4Cl_8$ und mehreren höheren Homologen, welche nachstehend erwähnt sind.

[1]) Monit. scientif. 11, 571. — [2]) Chem. News 76, 308—311, 321—322.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 13 mm	Siedepunkt unter 760 mm
Triphosphonitrilchlorid $P_3N_3Cl_6$	114°	127°	256,5°
Tetraphosphonitrilchlorid $P_4N_4Cl_8$	123,5°	188°	328,5°
Pentaphosphonitrilchlorid $P_5N_5Cl_{10}$	40,5—41°	223—224,3°	poly-
Hexaphosphonitrilchlorid $P_6N_6Cl_{12}$	91°	261—263°	merisiren
Heptaphosphonitrilchlorid $P_7N_7Cl_{14}$	— 18°	289—294°	sich
Polyphosphonitrilchlorid $(PNCl_2)_n$	Rothgluth	zerfällt beim Destilliren	

Ferner werden erhalten eine Substanz der Zusammensetzung $(PNCl_2)_{11}$ und etwas $P_6N_7Cl_9$. $PNCl_2$ und $(PNCl_2)_2$ entstanden nicht. Alle Verbindungen $(PNCl_2)_{3-7}$ gaben beim Erwärmen $(PNCl_2)_n$, eine elastische, in allen Lösungsmitteln lösliche, in Benzol stark quellende Masse, welche ein Körper von hohem Molekulargewicht resp. ein Gemisch einiger Stoffe ist. Beim Destilliren zerfällt dasselbe in ein Gemenge der oben erwähnten niederen Glieder, so daſs durch Wiederholung dieser Operationen eine Möglichkeit für die Ueberführung einer Verbindung in eine andere gegeben ist. Die Polymerisation findet wahrnehmbar bei 250°, fast augenblicklich bei 350°, der Zerfall in einfachere Molekeln oberhalb dieser oder bei höheren Temperaturen mit zunehmender Geschwindigkeit statt. Dieses Verhalten ist ein starkes Hinderniſs für Trennung und Reinigung der Verbindungen durch Destillation, welches jedoch dadurch überwunden werden kann, daſs bei eintretender Bildung der gelatinösen Masse die Destillation unterbrochen und der Inhalt mit Wasser längere Zeit erhitzt wird. — Bemerkenswerthe Regelmäſsigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte und Löslichkeiten existiren nicht; das Tetraphosphonitrilchlorid hat den höchsten Schmelzpunkt und die geringste Löslichkeit. — Gegen Wasser sind die Verbindungen beständig, in ätherischer Lösung ist eine mit zunehmendem Molekulargewicht abnehmende Beständigkeit zu beobachten. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von PCl_5 mit heiſsem Wasser behandelt und unter 13 bis 15 mm Druck bei 200° fractionirt. Der Rückstand wird von den flüssigen Antheilen getrennt und $P_5N_5Cl_{10}$, welches unter 13 mm bei 240° übergeht, abdestillirt. Der aus $P_6N_6Cl_{12}$ und $P_6N_7Cl_9$ bestehende Rest wird durch Behandlung mit Petroläther und Auskochen mit Benzol, worin dieses löslich ist, in die Bestandtheile zerlegt. Die Verbindungen $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ können leicht durch fractionirte Destillation im Vacuum und

Krystallisiren aus Benzol getrennt werden. $P_5N_5Cl_{10}$ ist eine äufserst leicht lösliche, beim Schmelzpunkt mit Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbare Substanz, zeigt in nicht ganz reinem Zustande sehr ausgeprägt die Erscheinung der Ueberschmelzung und bildet bis 10 cm lange Krystalle. Molekulargewicht nach der Siedemethode: 583 bis 619. $P_6N_6Cl_{12}$ ist in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Alkohol löst es sich langsam unter Zersetzung, krystallisirt in grofsen Prismen des orthorhombischen Systems; gegen Wasser ist es ziemlich beständig, wird aber durch feuchte Luft unter Entbindung von HCl zersetzt. $P_7N_7Cl_{14}$ bildet eine farblose, ziemlich zähe Flüssigkeit, welche mit Benzol, Petroläther und Aether ziemlich reichlich mischbar ist. Der bis 370° nicht destillirende Antheil wird nach Entfernung des Polyphosphonitrilchlorids durch Behandlung mit kochendem Wasser und Filtriren über Schwefelsäure getrocknet. Es ist eine durch Verunreinigungen röthlich-braun gefärbte, in den erwähnten Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit, deren Molekulargewicht etwa der Verbindung $(PNCl_2)_{11}$ entspricht. Das Polyphosphonitrilchlorid, welches in der erwähnten Weise entsteht, wird durch Behandlung mit wasserfreiem Benzol von den niederen Verbindungen gereinigt und bildet dann eine farblose, durchscheinende Masse. Aufser Benzol vermag dieselbe auch Aether und andere Phosphonitrilchloride unter Ausdehnung des Volums aufzunehmen. In NH_3 löst es sich nach längerem Erwärmen auf, in KOH nicht. Das Nitrilophosphonitrilchlorid, $P_6N_7Cl_9$, schmilzt bei 237,5° und siedet bei 251 bis 261° (corr.). Es krystallisirt in durchscheinenden Prismen, welche bei höheren Temperaturen eine ähnliche Polymerisation wie die Phosphonitrilchloride zu erleiden scheinen. In Benzol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, leicht in Schwefelkohlenstoff, wenig in Petroläther. In Ammoniak ist die Verbindung namentlich bei Zusatz von Alkohol löslich. Es ist jedenfalls ein secundäres Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorammonium. *Bt.*

A. Besson. Sur un nouvel oxyde de phosphore, l'oxyde phosphoreux P_2O [1]). — Die Bildung von Phosphoroxydul nach Schiff durch Wechselwirkung von $POCl_3$ und PH_3 findet nicht statt, wohl aber bei Gegenwart von etwas HBr. Die Darstellung geschieht deshalb zweckmäfsig durch Leiten von HBr-Gas über Bimstein, welcher mit $POCl_3$ durchtränkt ist, wobei die Reaction

[1]) Compt. rend. 124, 763—765.

beim Erwärmen auf 50° eintritt, oder durch Erhitzen von PH_4Br mit $POCl_3$ im geschlossenen Rohre auf 50°. Die Vorbereitung geschieht wegen der leichten Entzündlichkeit von PH_4Br so, daſs $POCl_3$ bei tiefer Temperatur mit trockenem HBr-Gas gesättigt und darauf PH_3 eingeleitet wird. Das unter Entbindung von HCl und HBr resultirende röthlich-gelbe Product wird mit $POCl_3$ gewaschen, getrocknet durch Erhitzen auf 100° im Vacuum und mit CS_2 zur Entfernung von Chlor gewaschen. Das Phosphoroxydul ist beständig bis zu 100° hinauf, beim Erhitzen auf 135° im Vacuum giebt es Sauerstoff ab. Chlor wirkt darauf unter Erglühen, weniger heftig beim Vertheilen in CCl_4 unter Bildung von PCl_5 resp. PCl_3; $POCl_3$ entsteht aber nicht. Br giebt $POBr_3$ mit beiden Bromiden, J nur PJ_2. Das entsprechende Hydrat entsteht nicht durch Erwärmen mit Wasser oder mit verdünnten Alkalien. Es entsteht im geschlossenen Rohre unterhalb 100° etwas phosphorige Säure, bei etwas höherer Temperatur daneben Phosphorwasserstoff. Als Nebenproducte bei der Darstellung von P_2O entstehen noch Pyrophosphoryl- und Metaphosphorylchlorid, von denen das erstere gegen 100° destillirt. PH_4J wirkt auf $POCl_3$ unter Bildung von P_2J_4 ein. *Bt.*

A. Besson. Sur l'oxyde phosphoreux[1]. — Krystallisirte phosphorige Säure löst sich unter Entwickelung von HCl in PCl_3 auf. Beim Erwärmen ist diese Umsetzung vollständiger, es bildet sich neben einem röthlich-gelben Stoff beim Erkalten eine weiſse pulverförmige Masse, welche Wasser unter starker Wärmeentbindung aufnimmt. Die unlösliche rothe Verbindung ist nach der Zusammensetzung Phosphoroxydul P_2O. Dieselbe entsteht nach folgenden Gleichungen: $PCl_3 + PO_3H_3 = 3HCl + P_2O_3$; $2P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$. Das Phosphoroxydul bildet sich ebenfalls beim Durchleiten von getrockneter Luft durch eine Lösung von Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff. Wendet man P im Ueberschuſs an, so ist die gebildete Menge erheblicher. P_2O bildet die gröſsere Menge der als rothes oder gelbes Oxyd bezeichneten[2] und mit amorphem Phosphor resp. festem Phosphorwasserstoff verunreinigten Verbindung. *Bt.*

L. Vanino. Ueber das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsuperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaction zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismuth bei Gegenwart von Edelmetallen[3].

---

[1]) Compt. rend. **125**, 1032—1033. — [2]) Daselbst **124**, 475 u. 1026. — [3]) Ber. **30**, 2001—2003.

— Von den durch unterphosphorige Säure im metallischen Zustande abgeschiedenen Elementen lösen sich Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth glatt in Wasserstoffhyperoxydlösung auf, während Silber, Gold, Ruthenium, Palladium, Osmium und Quecksilber ungelöst bleiben. Auf dieses Verhalten läfst sich ein Verfahren zur Trennung der edelen Metalle (auch Quecksilber) von den anderen gründen, und so u. A. auch von Arsen, Antimon und Wismuth. Beim Erwärmen einer stark sauren Lösung, welche Arsen, Antimon, Wismuth und Gold enthält, mit unterphosphoriger Säure fallen alle diese Metalle aus. Von denselben ist nur das Gold in Wasserstoffsuperoxyd unlöslich. Platin, Iridium und Rhodium werden durch unterphosphorige Säure nicht gefällt. *Brt.*

Berthelot und André. Untersuchungen über die Phosphorsäure. Bestimmung der Pyrophosphorsäure [1]). — Sie fällen die letztere durch ein Gemisch von Chlormagnesium, Chlorammonium und essigsaurem Ammonium aus essigsaurer Flüssigkeit, wobei drei bis vier Stunden auf 100° erhitzt wird. Dabei bleibt die Orthophosphorsäure gelöst, so dafs eine Trennung der beiden Formen von Phosphorsäure möglich ist. Da aber der Pyrophosphatniederschlag in seiner Zusammensetzung veränderlich ist, so wird derselbe nicht gewogen, sondern man führt die darin enthaltene Pyrophosphorsäure durch einstündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Orthophosphorsäure über, welche dann als Magnesiumammoniumsalz gefällt wird. Die Genauigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens wird durch Belege nachgewiesen, ebenso wie die Einzelheiten der Ausführung angegeben werden. Wenn gleichzeitig Metaphosphorsäure zugegen ist, so kann das Verfahren nicht angewendet werden, da bei der Fällung des Magnesiumsalzes aus essigsaurer Lösung ein Theil jener Säure in Pyrophosphorsäure übergeht. Aus dem essigsauren Filtrate von pyrophosphorsaurem Magnesium kann die *Orthophosphorsäure* durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Die Pyrophosphorsäure ererleidet bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure keine merkliche Umwandlung in Orthophosphorsäure. *Brt.*

Berthelot und G. André. Ueber die Phosphorsäure. Ueber die in der Kälte und in Gegenwart von Wasser statthabenden Reactionen zwischen Phosphorsäure und Aether. Vertheilungscoëfficienten [2]). — Als eine wässerige Auflösung von Orthophosphorsäure (1:11) mit 1 Vol. alkoholfreien, mit Wasser gesättigten Aethers geschüttelt wurde, ergab sich für die beiden Lösungs-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 184—189. — [2]) Daselbst, S. 210—217.

mittel ein Verhältniſs zwischen den gelösten Mengen Phosphorsäure, d. h. ein Vertheilungsquotient, von 0,0886 in Wasser zu 0,000033 in Aether. Auch bei Anwendung einer dreimal so concentrirten Phosphorsäurelösung ging nur sehr wenig von der letzteren in den Aether über. Umgekehrt gab eine ätherische Auflösung von Phosphorsäure letztere fast vollständig an 1 Vol. Wasser ab. Da sich nun Salzsäure und Schwefelsäure ähnlich verhalten, so kann man in Gegenwart dieser beiden und von Phosphorsäure eine in Aether lösliche organische Säure (Lävulin- oder Essigsäure beispielsweise) aus verdünnter Auflösung mit Aether ausziehen und auch quantitativ bestimmen, wenn nur eine organische Säure zugegen ist. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine concentrirte Phosphorsäurelösung mit Aether zusammengebracht wird. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich und es tritt eine heftige Reaction ein. Bei Zusatz von mehr Aether scheidet sich keine wässerige Schicht aus und zugesetztes Wasser wird bis zu einem gewissen Quantum sogar aufgelöst. Bei weiterem Wasserzusatze scheidet sich eine phosphorsäurereiche Aetherschicht ab. Wenn man nochmals Wasser zusetzt, so scheidet sich eine schon säureärmere Aetherschicht aus, und so geht es fort, bis zuletzt das Verhältniſs zwischen den in gleichen Volumen Wasser und Aether gelösten Mengen Phosphorsäure wieder das normale wird. Es handelt sich hier um die Bildung einer complexen Verbindung von Phosphorsäure und Aether, welche durch Wasser zerlegt wird. Ein Aethylphosphat entsteht hier nicht. Die Metaphosphorsäure ist in Aether vollständig unlöslich, und zwar auch im wasserfreien Zustande. *Brt.*

Berthelot und G. André. Umwandlungen der Pyrophosphorsäure [1]). — Die Verfasser untersuchten, ob die durch Erhitzen von Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4, Ausfällen mit Bleilösung und Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff oder durch Fällung als Silbersalz und Zersetzung des letzteren durch eine genau äquivalente Menge Salzsäure erhaltenen Auflösungen nur Pyrophosphorsäure enthalten, und wie lange diese sich unverändert erhält, ferner, ob die Pyrophosphorsäure direct durch beschränkte Dehydration der Ortho- oder Hydration der Metaphosphorsäure dargestellt werden kann. Es ergab sich, daſs beim Erhitzen des Dinatriumphosphats nur Pyro- und keine *Metaphosphorsäure* entsteht. Die Pyrophosphorsäure geht in wässeriger Lösung in der Kälte (schneller in concentrirten als in verdünnten

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 197—204.

Lösungen) allmählich in *Orthophosphorsäure* über, viel langsamer als dies die Metaphosphorsäure thut. Beim Entwässern von Orthophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen bildet sich schon Metaphosphorsäure, ehe die erstere völlig in Pyrophosphorsäure übergegangen ist. *Brt.*

Berthelot und André. Neue Untersuchungen über die Bestimmung der Pyrophosphorsäure [1]). — Ueber diese Studien ist bereits aus anderer Quelle berichtet worden [2]). *Brt.*

Berthelot und G. André. Ueber die einfachen und complexen Magnesiumpyrophosphate [3]). — Wenn pyrophosphorsaures Natrium in essigsaurer Flüssigkeit mit Chlormagnesium und Salmiak gekocht wird [4]), so fällt eine Verbindung von folgender Zusammensetzung aus: $3\,P_2O_7Mg_{1,5}(NH_4).P_2O_7Mg_{1,5}Na$. In diesem Niederschlage variirt das Verhältnifs zwischen Ammonium und Natrium etwas. *Metaphosphorsaures Natrium* giebt in essigsaurer Lösung mit Chlormagnesium und Salmiak beim Kochen ebenfalls jenen Pyrophosphatniederschlag, woraus die Leichtigkeit der Ueberführung der Meta- in Pyrophosphorsäure hervorgeht. Wenn jener complexe Pyrophosphatniederschlag sehr lange mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen wird, so bleibt der Ammoniakgehalt unverändert, während die Phosphorsäure kaum, dagegen die Magnesia rasch abnimmt. Pyrophosphorsaures Natrium giebt in der Siedehitze bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen beim Versetzen mit Chlormagnesium oder mit diesem und Essigsäure einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Magnesium, $Mg_2P_2O_7$. Dabei bleibt aber ein erheblicher Antheil der Pyrophosphorsäure gelöst. *Brt.*

Piron u. v. Mézence. Bestimmung der Meta- und Pyrophosphorsäure in getrockneten Superphosphaten [5]). — Man ziehe die letzteren mit Citratlösung aus und fälle nunmehr durch Magnesiamixtur die Orthophosphorsäure. Ein anderer Theil des Auszuges wird mit Salpetersäure stark angesäuert, eine Stunde nahezu gekocht und nunmehr die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt. Die Differenz zwischen den in den beiden Fällen erhaltenen Resultaten entspricht der Meta- und Pyrophosphorsäure. *Brt.*

Berthelot und G. André. Faits pour servir à l'histoire de l'acide métaphosphorique [6]). — Die Verfasser geben eine Zusammenfassung über die beim Studium des Ueberganges von Meta- und Pyrophosphorsäure in die Orthosäure erhaltenen Er-

---

[1]) Compt. rend. 124, 261—265. — [2]) Dieser JB., S. 593. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 11, 190—197. — [4]) Siehe Dieselben, Dieser JB., S. 593. — [5]) Ann. Chim. anal. appliq. 1897, 2, 4; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 44. — [6]) Compt. rend. 124, 265—269.

gebnisse. Die Pyrosäure geht langsamer in die Metasäure über. Die aus der Orthosäure entstehende, um $^1/_2$ Mol. H_2O ärmere Verbindung enthält die drei Säuren in einem bestimmten Gleichgewichtsverhältnifs. Krystallisirte Orthophosphorsäure geht beim Erwärmen mit concentrirten Säuren bis auf 100° nicht in Pyrosäure über. Metaphosphorsäure nimmt Wasser unter directer Bildung von Orthosäure auf, während die Pyroverbindung nur in geringem Betrage entsteht. Das Natriummetaphosphat nimmt in wässeriger Lösung langsam Wasser auf unter Bildung von Säure, deren Betrag durch Alkali unter Benutzung von Phenolphtaleïn titrirt werden kann, während die gleichzeitig reichlich auftretende Pyrosäure durch das Ammonium-Magnesiumpyrophosphat bestimmt wird. Die Untersuchung des geschmolzenen und des durch Erhitzen bis 280° erhaltenen Metaphosphats führt die Verfasser zu der Ansicht, dafs erstere eine stabilere von den bekannten Modificationen ist und dafs die Aufnahme von Wasser sehr träge vor sich geht. Erheblich schneller findet dies bei dem anderen Salze statt, indem schon beim Lösen in Wasser von 0° 45 Proc. umgewandelt werden. Die mitgetheilten Zahlen über die Zunahme des Säuretiters einerseits und über die gebildete Pyrosäure andererseits lassen keinen genauen Einblick in die Verhältnisse erkennen, da sich der Betrag der Pyrosäure nach Angabe der Verfasser erheblich während der Fällungsoperation ändert. *Bt.*

E. Cohen[1]) berichtete *über ein bei der technischen Darstellung von phosphorsaurem Natrium sich bildendes Phosphat.* Die mit Schwefelsäure aus Phosphaten gewonnene, von Arsen befreite Rohphosphorsäure wird bei der weiteren Reinigung siedend heifs mit Soda behufs Abscheidung der Phosphate von Eisen, Aluminium, Mangan und Calcium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierbei scheiden sich in den eisernen Röhren, die die Pumpe mit der Filterpresse verbinden, und in den Ventilen blaue krystalline Krusten ab in Form stengelig-blätteriger Aggregate von intensiv himmelblauen, säulenförmigen, anscheinend monoklinen Krystallen. Letztere sind sehr spröde, weisen die Härte 4 auf, lösen sich in Säuren, verhalten sich jedoch gegen eine heifse Lösung von phosphorsaurem Natrium und kochendes Wasser ziemlich indifferent. Ihre Zusammensetzung ist:

Na_2O	MnO	CaO	MgO	NiO	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O	
17,81	15,90	0,21	5,38	Spur	2,19	38,04	19,94	= 99,47.

[1]) Mittheilung des naturwissenschaftlichen Vereins für Neuvorpommern und Rügen; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 904.

Ihre blaue Farbe wird dem ursprünglich wohl als Oxydul vorhandenen Eisen zugeschrieben; als Formel läfst sich daher ableiten: $2\,Na_2HPO_4 . (Mn, Fe, Mg, Ca)_3 (PO_4)_2 . 7\,H_2O$. *Sm.*

C. Rammelsberg. Die Formel des Apatits[1]. — Der Verfasser führt aus, dafs die übliche Apatitformel $Ca(F, Cl)_2 + 3\,Ca_3P_2O_8$ in neueren Analysen ihre Bestätigung gefunden habe. Die Analysenresultate von Carnot[2], welche weniger als $^1/_{10}$ des normalen Fluorgehaltes aufweisen, seien, da Calciumoxyd nicht isomorph mit diesem Mineral sei, so zu deuten, dafs man solche Apatite als bereits stark hydrochemisch umgewandelt ansehen müsse. *v. Lb.*

R. M. Caven and A. Hill. Some properties of certain metallic phosphates[3]. — Die Eigenschaften von Aluminiumphosphat und Chromiphosphat sind von den Verfassern untersucht worden und haben zu einer Methode des qualitativen Nachweises von Eisen, Aluminium und Chrom in einem Gemenge der Phosphate geführt. Man schmilzt das Gemenge auf einem Platinblech mit Kalihydrat und löst die Schmelze in Wasser. Eisenoxyd bleibt ungelöst zurück. Auf Zusatz von Salmiak zur Lösung fällt Aluminiumphosphat und Chrom wird durch die gelbe Farbe der Lösung angezeigt. Cupriphosphat wird durch heifses Wasser langsam in Phosphorsäure und $4\,CuO . P_2O_5 . H_2O$ zersetzt. Durch Aetzkali wird es völlig hydrolysirt. Wismuthphosphat, $BiPO_4$, ist gegen kochendes Wasser beständig. Bleiphosphat, $Pb_3(PO_4)_2$, wird von heifsem Wasser nur sehr langsam angegriffen. *v. Lb.*

Otto Foerster[4] macht Mittheilungen über die Beziehungen zwischen Citratlöslichkeit und Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung der Thomasschlacken. I. Die Grenzen der Anwendung der Citratmethode sind oft überschritten worden. Sie kann nicht bei allen für die Pflanzenernährung dienenden Phosphaten gebraucht werden. Ja auch ein und dasselbe Lösungsmittel wirkt auf ein und dasselbe Phosphat verschieden, je nachdem dieses wasserfrei ist oder mehr oder weniger Hydratwasser enthält. Im Allgemeinen werden die hydratischen Phosphate von Lösungsmitteln leichter aufgenommen als die wasserfreien und zwar ist die Löslichkeit um so vollkommener, je näher die Phosphate dem vollkommenen Hydroxylirungsgrade nach dem Schema $P_2(OH)_{10}$ stehen. Die Anwendung der Oxalsäure, vielleicht in Verbindung mit Ammoniak, wäre als Erkennungsmittel

[1] Jahrb. f. Min. 1897, II, S. 38—44. — [2] Compt. rend. 122, 1375—1380. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 16, 29—30. — [4] Chemikerzeit. 20, 391—396.

bodenlöslicher Phosphate in Erwägung zu ziehen, da 1 proc. Oxalsäure selbst Ferriphosphat auch bei Gegenwart von Oxydhydrat fast vollständig löst, während 1 proc. Citronensäure es nur bei Thonerdephosphat thut, und 1 proc. Essigsäure die Phosphorsäure im Allgemeinen nur mangelhaft in Lösung bringt. Die Beurtheilung der Handelsphosphate nach der Citratlöslichkeit kann nicht von den Thomasschlacken auf die Knochenmehle übertragen werden. Für die Beurtheilung der Wirksamkeit sehr stark entleimter Knochenmehle hat das Ammoniumcitrat nur als qualitatives Hülfsmittel innerhalb gewisser Grenzen einigen Werth. Jedenfalls bedingt die bei der Entleimung angewendete Temperatur Schwankungen im Gehalte an citratlöslicher Phosphorsäure. Die leimgebende Substanz wird die Citratlöslichkeit herabdrücken. Der Citratlöslichkeitsgrad der verschiedenen Knochenaschen hängt vom stärkeren oder schwächeren Glühen ab. II. Die Citratlöslichkeit der Thomasschlacken ist nicht mit der Bodenlöslichkeit ohne Weiteres zu identificiren. Für die Grenzen des Lösungsvermögens des Ammoniumcitrats kommen besonders das Mengenverhältniſs zwischen ihm und dem Untersuchungsmaterial sowie die Dauer seiner Einwirkung, weniger die Basicität des Untersuchungsmaterials und die Temperatur des Lösungsmittels in Betracht. Dieselbe Menge Ammoniumcitrat nimmt aus denselben Mengen Schlackenmehl verhältniſsmäſsig um so mehr Phosphorsäure auf, je geringer deren Citratlöslichkeit ist. Die Regelmäſsigkeit in dieser Zunahme steigert sich mit dem höheren Säuregehalte des Lösungsmittels. III. Die wirksamen Bestandtheile der Thomasschlacken sind Tetracalciumphosphat für sich oder als Doppelverbindung mit Calciumsilicat von der Zusammensetzung $Ca_4P_2O_9 + CaSiO_3$ oder $Ca_4P_2O_9 + Ca_2SiO_4$ neben wenig Tricalciumphosphat, $(Ca_3P_2O_8)CaO$ und vielleicht $(Ca_3P_2O_8)_3CaSiO_3$, ferner Eisenoxyd in Verbindung mit Kalk, event. unter Zusatz von Magnesia und Manganoxydul. Das Tetracalciumphosphat wird während des Thomasprocesses oder beim nachträglichen Zusatz von Silicaten zur flüssigen Schlacke nach folgenden Gleichungen gebildet:

$$Ca_3P_2O_8 + Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + CaSiO_3;$$
$$2(Ca_3P_2O_8)_3CaO + 4Ca_2SiO_4 = 6Ca_4P_2O_9 + 4CaSiO_3;$$
$$Fe_3P_2O_8 + 2Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + Fe_3Si_2O_7;$$
$$Fe_2P_2O_8 + 2Ca_2SiO_4 = Ca_4P_2O_9 + Fe_2Si_2O_7.$$

Auch hoher Kalkgehalt der Schlacken kann die Bildung von Tetracalciumphosphat und somit die citratlöslicher Phosphorsäure veranlassen. *Ps.*

O. Foerster. Citratlöslichkeitsverhältnisse von Thomasschlacken[1]. — Es wird gesucht, die Thatsache[2]) zu erklären, dafs die Wagner'sche Auflösung von Citronensäure (1,4 Proc.) und Ammoniumcitrat aus einigen Schlacken mehr Phosphorsäure in Lösung bringt, als eine 1,4 proc. Citronensäurelösung. Der Grund liegt darin, dafs solche Schlacken mehr lösliche Basen enthalten, als von der reinen Citronensäurelösung aufgenommen werden können. Hier tritt das Lösungsvermögen des Ammoniumcitrats ein. Es giebt aber auch Schlacken, welchen die einfache Citronensäurelösung mehr Phosphorsäure entzieht als die Wagner'sche Flüssigkeit. Solche Producte enthalten neben dem Silicotetraphosphat auch noch Tricalciumphosphat oder eine Verbindung des letzteren mit Calciumoxyd. Er beurtheilt schliefslich abfällig eine Vermuthung Passon's[3]), dafs man vielleicht aus der Citratlöslichkeit der Schlacke auf den Gehalt derselben an citratlöslicher Phosphorsäure schliefsen könne. *Brt.*

P. Wagner. Untersuchungen über die Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit der Thomasmehle[4]). — Der Verfasser stellte sich die drei Minerale, welche nach Bücking und Linck[5]) die Thomasschlacke bilden, rein aus Thomasschlacke dar. Von diesen hat das apatitähnliche mit 36,8 Proc. P_2O_5 die geringste Citratlöslichkeit, d. h. Gesammtphosphorsäure: citratlösliches P_2O_5 = 100:60. Die anderen beiden haben: 100:85,42 die monokline Substanz, und 100:88,75 die rhombische. Die apatitähnliche kommt heute nicht mehr in so grofsen Mengen in den Schlacken vor als früher. *v. Lb.*

A. Keller. Zur Citratlöslichkeit der Phosphorsäure im Knochenmehl[6]). — Dafs die Phosphorsäure des Knochenmehles, deren Citratlöslichkeit derjenigen des Thomasmehles nahe kommt, so gut wie gar keinen Düngewerth hat, hängt theilweise davon ab, dafs beim Faulen des Knochenmehles die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure ganz wesentlich abnimmt. *Brt.*

Ullmann und Braun. Assimilirbarkeit der Phosphorsäure in Ackererden[7]). — Um aufzuklären, woher die verschiedene Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Ackererden kommt, welche zwischen 18 und 100 Proc. schwankt, wurde der Gehalt der Erden an Eisenoxyd, Thonerde und Kalk bestimmt. Es konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen der Aenderung der Citratlöslichkeit und dem Gehalt an diesen Bestandtheilen ermittelt werden. *v. Lb.*

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 440—441. — [2]) Derselbe, JB. f. 1896, S. 2100. — [3]) Dieser JB., S. 602; Anal. Chem.: Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 82. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 39, 227—230. — [5]) JB. f. 1887, S. 2556. — [6]) Chemikerzeitung 21, 323. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 59—60.

M. Schmoeger. Ueber eine bemerkenswerthe Beobachtung an geglühtem Thomasmehl [1]). — Im Anschlufs an Versuche von G. Hojevmann, durch welche sich ergab, dafs die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure einer Thomasschlacke wesentlich erhöht wird, wenn man die Schlacke mit Sand verschmilzt, hat Schmoeger durch seine Versuche Folgendes nachgewiesen. Wird böhmische Schlacke mit präcipitirter, geglühter Kieselsäure gemischt und geglüht, so wird die Löslichkeit der Phosphorsäure wesentlich erhöht, während beim Glühen derselben ohne SiO_2 die Citratlöslichkeit wesentlich abnahm und das Gewicht der Schlacke um $^1/_2$ Proc. zunahm. Weitere Versuche, die mit Teplitzer Mehl und Peiner Thomasschlacke ausgeführt wurden, zeigten nach dem Glühen mit Kieselsäure eine Zunahme an Citratlöslichkeit. Beim Glühen der Schlacken für sich wurde jedoch die Citratlöslichkeit nicht vermindert, beim Teplitzer Mehl sogar erhöht, auch konnte nach dem Glühen eine Gewichtszunahme nicht constatirt werden. Eine Erklärung dafür vermag Verfasser vorläufig noch nicht zu geben. *Tr.*

H. Lasne. Die natürlichen und industriellen Phosphate [2]). — Bei der Lösung der Phosphate in Salzsäure entsteht Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch ein Verlust an Kieselsäure in dem in Salzsäure unlöslichen Theile eintritt, welcher 1 Mol. Kieselsäure auf 2 Mol. Fluor beträgt; bei kieselsäurereichen Rückständen von Phosphaten hat man auf 1 g Fluorcalcium 0,3846 g Siliciumdioxyd zur gefundenen Menge hinzu zu addiren. Die Prüfung des beim Lösen der Phosphate verbleibenden Rückstandes ergiebt sehr oft Aufschlufs über die Natur des Productes; derselbe besteht gewöhnlich aus Kieselsäure und Aluminiumsilicat, kann aber auch Phosphorsäure, Titansäure und Zirkon enthalten. *Hf.*

C. H. Knoop. Die Ueberführung der Phosphorsäure u. s. w. in die citratlösliche Form [3]). — Man soll die *Phosphorite* mit Vitriolen, d. h. mit 7 Mol. Wasser enthaltenden Sulfaten (Eisen-, Magnesiumsulfat), in Pulverform auf 250° erhitzen, wobei die Sulfate mit den Phosphaten Verbindungen eingehen. Auf 2 Mol. phosphorsaures Calcium kommt 1 Mol. des Sulfates zur Anwendung. Zu diesem Zweck sind namentlich die Rückstände der Pyritöfen sehr geeignet, da sie Eisenoxydulsulfat enthalten. *Brt.*

Frank T. Shutt. Ground mineral phosphate and a ferti-

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 48, 413—418. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 1, 207; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 203. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 413 (D. R.-P. Nr. 92759).

lizer [1]). — Einfach gemahlenen Apatit als Dünger verwenden zu wollen, wäre zwecklos, da er keine lösliche Phosphorsäure abgiebt. Ist er dagegen mit Natriumsulfat oder Natriumbisulfat geschmolzen worden, so wird ein Theil der Säure citratlöslich. Dies erreicht man aber nicht ebenfalls beim Glühen mit Holzasche, während Schmelzen mit Kaliumcarbonat 43 Proc. der Gesammtphosphorsäure citratlöslich macht. *v. Lb.*

Th. Pfeiffer und H. Thurmann. Ueber das Verhalten einiger Phosphate bei der Compostirung [2]). — Zu den Conservirungsversuchen diente ein sehr inniges Gemenge von Torfstreu und Jauche, dem die einzelnen Conservirungsmittel zugesetzt wurden. Die Versuchsdauer erstreckte sich auf die Zeit vom 10. Juni bis 19. December 1892. In Folge der Lagerung hat die citratlösliche Phosphorsäure beim Rohphosphat und Magnesiaeinstreumittel eine kleine Zunahme erfahren, dagegen ist beim Superphosphatgyps eine entschiedene Abnahme hieran eingetreten, so dafs hier eine Bildung von Tricalciumphosphat aus Mono- bezw. Dicalciumphosphat stattgefunden haben mufs; die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure läfst ebenfalls ein Zurückgehen der Phosphorsäure in ganz aufserordentlichem Mafse erkennen. Die Ansicht, dafs bei der Compostirung das Tricalciumphosphat in die entsprechenden leichter löslichen Verbindungen übergeführt werden könne, wird durch diese Versuche nicht bestätigt. Superphosphatgyps und Magnesiaeinstreumittel haben die Stickstoffverluste erst bei doppelter Gabe etwas hintanhalten können, dagegen war die Wirkung des Rohphosphates immer gleich Null. *Hf.*

G. E. Broms. Procédé pour rendre soluble au citrate le phosphate tricalcique de l'apatite ou d'autres phosphates minéraux analogues [3]). (Dän. Pat. Nr. 1002 vom 28. Jan. 1896.) — Das fein gepulverte Mineral wird mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali (z. B. 3 Mol. auf 1 Mol. Apatit) erhitzt. Es entsteht hierbei ein Alkali-Kalk-Phosphat, welches sich von der Formel $H_8P_2O_9$ ableitet, und welches in Wasser unlöslich ist, dagegen durch Ammoniumcitrat in Lösung gebracht werden kann. Im Falle der Beimengung von anderen, durch Alkalicarbonat zersetzbaren Mineralien ist eine entsprechende Menge Carbonat mehr anzuwenden. *Bt.*

Gesell und Wolters. Procédé pour transformer des phosphates tribasiques naturels en acide phosphorique soluble dans

---

[1]) Chem. News 74, 4—5. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 47, 343—356. — [3]) Monit. scientif. 11, 186.

le citrate d'ammoniaque [1]). (Franz. Pat. Nr. 264511 vom 23. Nov. 1896.) — Nach dem Verfahren wird das Phosphat bei etwa 250° mit einem mit 7 Mol. Wasser krystallisirenden Sulfat (Ferro- oder Magnesiumsulfat) erhitzt. *Bt.*

Keating Stock. Extraction der löslichen Phosphate aus künstlichen Düngemitteln für die Analyse [2]). — Bei feinkörnigen Superphosphaten ist es gleichgültig, ob man successive mit kleinen Mengen oder in einer Operation mit der Gesammtmenge des Wassers extrahirt. Bei gröberen Sorten, vor Allem bei Knochenmehlen, schüttelt man dagegen sofort mit der Gesammtmenge des Wassers, und zwar sehr heftig, unter Zufügen von Glassplittern. *Mr.*

M. Passon. Ergänzung zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [3]). — Der Verfasser hatte in seiner vorhergehenden Abhandlung [4]) hervorgehoben, dafs unter Anwendung von 10 g der Thomasmehle bei der Behandlung mit 1,4 proc. Citronensäure erheblich weniger citratlösliche Phosphorsäure gefunden wird, als beim Ausgehen von nur 5 g Substanz. Das Gleiche galt von anderen Concentrationen der Säure, wobei auf 5 g Schlacke ebenfalls stets 7 Thle. der krystallisirten Säure zur Anwendung gelangten. Aus 10 g der Schlacke wurde dabei nicht verhältnifsmäfsig mehr Kalk und weniger Phosphorsäure aufgenommen als aus 5 g, so dafs also der Unterschied in den Resultaten nicht auf eine blofse stärkere Absättigung der Säure im ersten Falle zurückgeführt werden konnte. Der Verfasser spricht auf Grund angestellter Versuche die Vermuthung aus, dafs man vielleicht nach Bestimmung der Gesammtcitratlöslichkeit der Schlacken (Wägung des unlöslichen Rückstandes) den Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure berechnen könne. *Brt.*

Al. Passon. Noch ein Wort über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [5]). — Bei der Bestimmung der Citratlöslichkeit von Thomasmehlen erhielt Verfasser [6]) bei Anwendung von Monokaliumcitratlösung an Stelle der Wagner'schen Lösung durchaus brauchbare Resultate. Etwas zu niedrige Resultate wurden erhalten, wenn statt 5 g der Thomasmehlprobe 10 g zur Analyse benutzt wurden. Dieses merkwürdige Resultat findet seine Erklärung darin, dafs das gebrauchte Monokaliumcitrat etwas Dikaliumcitrat enthielt. Die Gegenwart von etwas zuviel Alkali bedingt nämlich, dafs, selbst wenn die Gesammtacidität

---

[1]) Monit. scientif. 11, 171. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 107. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 82—84. — [4]) JB. f. 1896, S. 2100. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 746—749. — [6]) Siehe vorstehendes Referat.

der angewendeten Citratlösung die richtige ist, die Resultate niedriger ausfallen. Während so z. B. mit Citronensäurelösung (14 g auf 1 Liter) allein bei gewissen Thomasmehlen höhere Resultate als nach der Wagner'schen Methode erhalten wurden, konnten sofort richtige Resultate erhalten werden, wenn der Citronensäurelösung 30 g Trikaliumcitrat auf 1 Liter zugesetzt worden waren. Die zuletzt erwähnte Lösung wird um so mehr vom Verfasser empfohlen, als Citronensäure und Trikaliumcitrat leicht vollständig rein dargestellt werden können. — *Darstellung von Trikaliumcitrat.* Man sättigt Citronensäure mit etwas überschüssiger Kalilauge, dampft die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein und läfst unter Umrühren erkalten. Darauf befreit man durch Absaugen die Krystalle von der Mutterlauge, wäscht erst mit wenig Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann mit Alkohol und Aether und trocknet die Krystalle zwischen Fliefspapier. Trikaliumcitrat krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. *Mt.*

A. D. Herczfelder. Ueber die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure [1]). — Der Verfasser publicirt jetzt im Deutschen eine seither nur in ungarischer Sprache (1896) erschienene Abhandlung über obigen Gegenstand, welcher er einige Zusätze beifügt, und zwar im Hinblick auf eine Arbeit von Passon [2]), welche manches schon von Herczfelder Veröffentlichtes enthielt und Fragen aufwarf, welche aus des Letzteren Versuchen direct beantwortet werden konnten. Es ergab sich u. A., dafs das Tricalciumphosphat von freier Citronensäure viel leichter aufgenommen wird, als von Ammoniumcitratlösung. Mit steigender Concentration der Lösungsmittel nimmt die Lösungskraft der letzteren nur verhältnifsmäfsig wenig zu. Er ist mit Gerlach und Passon [3]) einverstanden, dafs aus *Thomasschlacken* die Wagner'sche Lösung, welche 1,4 Proc. freier Citronensäure neben citronensaurem Ammonium enthält, nicht mehr Phosphorsäure aufnimmt, als dies eine einfache 1,4 proc. Citronensäurelösung thut. In gewissen Schlacken ist die Phosphorsäure als Tricalciumphosphat enthalten. Man mufs den Auszug der Schlacke sofort filtriren und das später etwa ausfallende Eisenphosphat in Salzsäure lösen, bevor man zur Bestimmung der Phosphorsäure schreitet. *Brt.*

Märcker. Ueber die Anwendung der Citratmethode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphat-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 73—77. — [2]) JB. f. 1896, S. 2100. — [3]) Daselbst, S. 2101.

mehlen im Vergleich zu der Molybdänmethode [1]). — Je 100 ccm der nach Wagner's Vorschrift bereiteten Citratauszüge von Thomasmehlen wurden mit 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 gekocht und auf 10 bis 15 ccm eingeengt, nach dem Erkalten mit 25 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,845 während acht bis zehn Minuten gekocht, nach dem Erkalten auf 250 ccm verdünnt. In 125 ccm der Filtrate bestimmte man sodann die Phosphorsäure durch Versetzen mit 50 ccm Märcker-scher Ammoniumcitratlösung, 30 ccm 24 proc. Ammoniak und 25 ccm ebensolcher Magnesiamixtur, worauf 40 Minuten lang anhaltend geschüttelt wurde. In anderen 125 ccm der Filtrate geschah die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. In der Regel ergaben sich nach den beiden Methoden gut übereinstimmende Resultate. Bisweilen lieferte aber die Citratmethode etwas zu hohe Werthe, wahrscheinlich wegen Mitfällung von Kieselsäure. *Brt.*

O. Böttcher. Ueber die Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure“ in Thomasmehlen [2]). — Die Angabe Wagner's [3]), dafs aus dem nach dessen Verfahren erhaltenen Citratauszuge die Phosphorsäure mit Molybdänlösung niederzuschlagen sei, da eine directe Fällung durch Magnesiamixtur zu hohe Resultate liefere, sobald der Gehalt der Flüssigkeit an Kieselsäure eine gewisse Grenze übersteige, ist — Reitmair's Angaben [4]) entsprechend — nicht zutreffend. Es bestätigt sich Schmoeger's [5]) Aussage, dafs die Molybdänsäuremethode in diesem Falle zu viel Phosphorsäure ergiebt. Die Hauptsache ist, dafs man nach dem Fällen mit Citratlösung und Magnesiamixtur sofort ausschüttelt und möglichst bald abfiltrirt. *Brt.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure“ in Thomasmehlen [6]). — Er bestätigt zunächst seine [7]) Angabe, dafs man nach der Citratmethode richtige Werthe erhält, wenn man von dem nach Wagner's Vorschrift hergestellten Phosphatauszuge 50 ccm mit 50 ccm der Maercker-schen Citratlösung und 25 ccm Maercker'scher Magnesiamixtur sofort $^1/_2$ Stunde anhaltend schüttelt und möglichst bald abfiltrirt. Der nach Wagner bereitete Phosphatauszug darf nicht längere Zeit sich selbst überlassen bleiben, bevor man die Citratlösung und die Magnesiamixtur zusetzt, da sonst viel Kieselsäure mit

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 15—22. — [2]) Chemikerzeit. 21, 168—169. — [3]) Daselbst 19, 1419. — [4]) JB. f. 1896, S. 2102. — [5]) Daselbst. — [6]) Chemikerzeitung 21, 783—784. — [7]) Siehe vorstehendes Referat.

ausfällt. Die Reitmair'sche[1]) Methode, welche übrigens dieselben Resultate giebt wie die vorstehende, ist denselben Einflüssen bei zu langsamem Arbeiten unterworfen. *Brt.*

Paul Wagner. Die Bewerthung der Düngephosphate nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure[2]). — Der Verfasser hebt gegenüber von Angriffen hervor, daſs die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nur einen Anhaltspunkt für den Düngewerth der Phosphate geben soll. Die Methode lehnt sich an die ausschlaggebenden Düngeversuche an. „Conventionell" ist an der Methode nur die Extraction der citratlöslichen Phosphorsäure aus Thomasmehl. Die Bestimmungsmethode von O. Böttcher[3]) verwirft der Verfasser, weil eine länger als einstündige Extraction Lösung von Kieselsäure durch die Citratlösung bewirkt. *v. Lb.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen[4]). — Er hatte den Vorschlag gemacht[5]), die citratlösliche Phosphorsäure in dem in üblicher Weise hergestellten Citratauszuge aus dem Thomasmehl nach der Citratmethode unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln zu bestimmen, welcher Vorschlag von Wagner[6]) kritisirt worden ist. Gegen des Letzteren Einwendungen und Angaben ist diese Abhandlung gerichtet. *Brt.*

B. Sjollema. Ueber die Ausführung der Wagner'schen Methode für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen[7]). — Er hat in dem nach Wagner's Vorschrift hergestellten Citratauszuge der Schlacken in der Regel gut übereinstimmende Resultate bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode und dem Molybdänverfahren erhalten. *Brt.*

O. Reitmair. Ueber die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure[8]). — Es wird wiederholt[9]) angerathen, den Citratauszug der *Thomasschlacken* direct mit der Magnesiamixtur auszufällen, entgegen Wagner's[10]) Angaben, nach welchen bei diesem Verfahren die Gegenwart der Kieselsäure, wenn deren Menge in der Lösung eine gewisse Grenze überschreitet, zu hohe Werthe finden lassen sollte. Aus den von Reitmair und Jordan angestellten Untersuchungen geht nun hervor, daſs jene Gefahr

---

[1]) Siehe unten. — [2]) Chemikerzeit. 21, 905—911. — [3]) Dieser JB., S. 604. — [4]) Chemikerzeit. 21, 993—995. — [5]) Dieser JB., S. 604; Chemikerzeitung 21, 168. — [6]) Siehe vorstehendes Referat. — [7]) Chemikerzeit. 21, 999—1000. — [8]) Chem. Rundsch. 1897, S. 21—22, 42—43. — [9]) JB. f. 1896, S. 2102. — [10]) Vgl. auch Schmoeger, JB. f. 1896, S. 2102.

nicht vorliegt. Aufserdem ging ebenso viel Kieselsäure in den Magnesianiederschlag über, wenn zuvor nach Wagner's Vorschrift mit Molybdänlösung gefällt worden war. Es folgen nähere Angaben über die Ausführung der Bestimmung der Phosphorsäure. *Brt.*

M. Schmoeger. Zur Publication des Herrn O. Reitmair „über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure“ [1]). — Des Verfassers [2]) vergleichende Bestimmungen, wobei aus dem Wagner'schen Citratauszuge von *Thomasschlacken* die Phosphorsäure einmal nach der Molybdänmethode und das andere Mal direct mit Magnesiamixtur gefällt worden war, hatten ergeben, dafs nach dem Reinigen des Magnesianiederschlages im zweiten Falle etwas niedrigere Resultate erhalten werden als im ersten, in welchem die Kieselsäure nicht beseitigt worden war. Auf Reitmair's [3]) Bemerkungen hierüber erwidert er u. A., dafs auch er die directe Ausfällung des Citratauszuges mit Magnesiamixtur für zulässig erachtet, dafs aber auch bei Unterlassung der Beseitigung der Kieselsäure aus dem Magnesianiederschlage die Molybdänmethode höhere Werthe geliefert hat. *Brt.*

O. Reitmair. Ueber die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure [4]). — Es handelt sich um eine Erwiderung auf Schmoeger's [5]) Ausführungen. Auch bei kieselsäurereichen Schlacken kann man aus dem Citratauszuge die Phosphorsäure direct mit Magnesiamixtur fällen. *Brt.*

M. G. Meillère. Die Darstellung einer guten und haltbaren Molybdänlösung [6]). — Zu 200 ccm einer 15 proc. Lösung von molybdänsaurem Ammon fügt man 20 ccm reine Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure, 1 Thl. Wasser) und 30 ccm reine Salpetersäure. Die so gewonnene Lösung hält sich monatelang und kann, ohne dafs Zersetzung eintritt, auf 100° C. erhitzt werden. Zur Fällung von Phosphorsäure genügt es, anfangs schwach zu erwärmen, Arsensäure verlangt ein längeres Erwärmen, wobei sich dann etwas Molybdänsäure ausscheidet. Durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumcitrat bei der nachherigen Fällung mit Magnesiamixtur wird jedoch eine Fällung der Molybdänsäure verhindert. *Hf.*

A. Neumann. Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Stoffwechselversuchen [7]). — Man verbrennt die organische Substanz im Kjeldahlkölbchen mit concentrirter

---

[1]) Chem. Rundsch. 1897, S. 103—104. — [2]) JB. f. 1896, S. 2102. — [3]) Siehe vorst. Ref.; Chem. Rundsch. 1897, S. 42. — [4]) Chem. Rundsch. 1897, S. 104. — [5]) Siehe vorstehendes Referat. — [6]) J. Pharm. Chim. [4] **6**, 61; Ref.: Zeitschr. anal. Chem. **36**, 310. — [7]) Du Bois-Reym. Arch. **97**, 552—553.

Schwefelsäure und Ammoniumnitrat, indem man auf 1 ccm Schwefelsäure 1 g Ammoniumnitrat gebraucht. Die Verbrennung erfolgt in zwei bis drei Portionen, jedesmal nach vorheriger Abkühlung. Zur Zerstörung von 25 ccm Harn, von 25 ccm Milch, von 8 g feuchtem Fleisch oder 5 g getrockneter Fäces sind ca. 10, 15, 15 bezw. 20 ccm Schwefelsäure erforderlich. In der aufgeschlossenen Masse kann die Phosphorsäure meistens nach der Uranmethode bestimmt werden, nur wenn nach Ansäuern oder nach Versetzen mit überschüssigem Alkali in der durch Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Essigsäure ein Niederschlag entsteht, ist die Phosphorsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. *Mt.*

Woy. Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid [1]). — Es wird von Meineke's [2]) Beobachtung Gebrauch gemacht, dafs der in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat entstehende gelbe Niederschlag bei einer bestimmten Art des Glühens in das Anhydrid $24\,MoO_3 . P_2O_5$ übergeht. Dabei werden auch die Befunde von Hundeshagen [3]) über die Vorgänge bei der Ausfällung mit Molybdänsäure, dessen Angaben bestätigt werden, berücksichtigt. Der Verfasser beschreibt ausführlich seine Operationsweise und macht Angaben über den störenden Einflufs der Gegenwart einiger Salze. *Brt.*

Woy. Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid [4]). — Der Verfasser hat weitere [5]) Angaben über jenen Gegenstand gemacht. Die Angaben Neubauer's [6]) und Meineke's [7]) über die nicht constante Zusammensetzung des phosphorsauren Magnesiumammoniums wurden vom Verfasser bestätigt. Derselbe theilt weiter eingehend mit, wie bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der *Superphosphate*, der gesammten und der citratlöslichen in *Thomasschlacken*, sowie der Gesammtphosphorsäure im *Knochenmehl* und in *Aschen* (speciell von *Wein* und *Bier*) zu verfahren sei. Für die Richtigkeit der Operationsweisen werden zahlreiche Belege beigebracht. *Brt.*

B. W. Kilgore. Eine weitere Mittheilung über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrirung des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammonium mit Normalalkali [8]). — Er bestätigt die Genauigkeit des von ihm [9]) beschriebenen Verfahrens.

[1]) Chemikerzeit. 21, 441—443. — [2]) JB. f. 1896, S. 2094. — [3]) JB. f. 1889, S. 2353. — [4]) Chemikerzeit. 21, 469—472. — [5]) Siehe vorstehendes Referat. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 362. — [7]) JB. f. 1896, S. 2094. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 703—711. — [9]) Daselbst 16, 765.

Da der Niederschlag in Ammoniumnitratlösung etwas löslich ist, so soll das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden. *Brt.*

R. M. Caven. Schema zur Phosphatanalyse [1]). — Es handelt sich hier um die Aufsuchung von Eisen, Aluminium, Chrom, alkalischen Erden u. s. w. *Brt.*

A. Cameron. Vergleichende Versuche über die Bestimmung der Phosphorsäure [2]). — Es wurden die Molybdän- und die Citratmethode, sowie gewisse Modificirungen derselben studirt. Dabei kam reines Tricalciumphosphat zur Anwendung, ferner wurden auch Superphosphate und Mineralphosphate analysirt. — Bei der Citratmethode ergab sich, dafs die Resultate um so niedriger ausfielen, je mehr Citronensäure das Reagens enthalten hatte. Wenn Eisen zugegen ist, so bleibt etwas Phosphorsäure im unlöslichen Rückstande. Nur bei Gegenwart von viel Eisen geht solches in den Niederschlag von phosphorsaurem Magnesium-Ammonium über. Es wurde ferner der Einflufs der Concentration und der Zeit bei der Fällung mit Magnesiamixtur untersucht. Die Flüssigkeit soll nach den betreffenden Versuchen ein bestimmtes Volumen nicht überschreiten. Die Fällung ist bis auf Spuren beendigt, wenn 10 Minuten lang unausgesetzt gerührt wurde. — Bei der Molybdän-Citratmethode wird bekanntlich nach der Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung und dem Auflösen des gewaschenen gelben Niederschlages im Ammoniak Citronensäure zugesetzt, bevor man mit Magnesiamixtur fällt. Dabei soll man nicht zu viel Citronensäure anwenden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. — Bei der gewöhnlichen Molybdatmethode geht etwas Molybdänsäure in den Magnesianiederschlag über, weshalb die Resultate etwas zu hoch ausfallen, wenn man das pyrophosphorsaure Magnesium nicht kräftig glüht. In letzterem Falle ergiebt sich etwas zu wenig Phosphorsäure. — Es folgen weiter Angaben über die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten unter Anwendung verschiedener Extractions- und Fällungsmethoden. Wenn man immer mit kaltem Wasser auslaugt, so ergiebt sich beim Auswaschen mit heifsem Wasser ein etwas höheres Resultat, als beim Waschen in der Kälte. Die Molybdatmethode liefert höhere Werthe als die Molybdän-Citratmethode, welche letztere die richtigen Gehalte anzeigt. Letzteres geht aus Versuchen mit dem reinen Tricalciumphosphat hervor. Die Molybdän-Citratmethode sollte für alle genaueren Bestimmungen gewählt werden, während

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 208—209. — [2]) Daselbst, S. 499—502.

man für technische Zwecke die Citratmethode anwenden kann. In diesem Falle zähle man $^1/_{50}$ der gefundenen Phosphorsäure als Correction hinzu. *Brt.*

Henri Lasne. Sur le dosage de l'acide phosphorique [1]. — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen wurden folgende Resultate erhalten: Die Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia giebt nur zuverlässige Resultate, wenn sie bei Gegenwart von Ammoniumcitrat durch einen grofsen Ueberschufs an Magnesia bewirkt wird. Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Mangan stören nicht. Kieselsäure und Fluorsilicate bewirken zu hohe Resultate. Ist die Magnesia nicht im Ueberschufs angewendet, so zeigt das Filtrat sowohl mit Phosphorsäure als auch mit Magnesia Fällung. Beim Fällen entsteht zuerst tertiäres Magnesiumphosphat, welches erst nach 16 stündigem Stehen mit der Ammoniumcitrat enthaltenden Lösung völlig in phosphorsaure Ammoniakmagnesia umgewandelt ist. Dieser Uebelstand ist um so gröfser, je verdünnter die Lösungen sind, mit denen man operirt. Das von dem Verfasser dargestellte Ammoniumcalciumphosphat scheint in der Bestimmung nicht störend aufzutreten. Die schnelle Fällung mit baldigem Filtriren giebt zwar zu hohe Resultate, doch sind die Fehler zu gering, als dafs sie bei technischen Analysen in Betracht kämen. Die Gegenwart von Chlorammonium leistet ähnliche Dienste, wie die von Ammoniumcitrat. Aber die Einwirkung ist eine zu langsame. Die Bestimmung von Magnesium durch überschüssiges Ammoniumphosphat giebt eine um so magnesiumärmere Fällung, je gröfser der Ueberschufs des Phosphates ist. Die Bestimmung wird daher als unbrauchbar bezeichnet. *v. Lb.*

E. Hénin. Bestimmung der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten [2]. — Bei Phosphaten, welche viel organische Substanz enthalten, giebt die Citratmethode stets ungenaue Resultate, da das phosphorsaure Magnesium-Ammonium organische Stoffe mit niederreifst, welche beim Glühen des Niederschlages einen Verlust von Phosphor bedingen. Aufserdem enthält der Niederschlag einen Ueberschufs an Magnesia. Gute Resultate ergeben sich durch Lösen der Phosphate in kochender Salpetersäure und Fällen in sehr verdünnter Lösung mit molybdänsaurem Ammonium, wobei die Silicate gelöst bleiben. Die Phosphorsäure gelangt als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung. Das Filter ist getrennt zu veraschen, um eine Reduction von Phosphorsäure zu vermeiden. *Brt.*

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 17, 823—832. — [2] Chemikerzeit. 21, Rep. 211.

Pfeiffer. Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Präcipitaten[1]). — Er erinnert zunächst wiederholt[2]) an das Vorkommen von *Pyrophosphorsäure* in dem gefällten phosphorsauren Calcium des Handels. Will man die erstere mit bestimmen, so ist das Muster mit Königswasser zu kochen, bevor man zur Bestimmung der Phosphorsäure schreitet. Es ist unentschieden, ob die Pyrophosphorsäure denselben Düngewerth besitzt, wie die Orthophosphorsäure. *Brt.*

H. W. Wiley. Die mechanische Analyse basischer, phosphathaltiger Schlacken[3]). — Er hat letztere zunächst durch Abschlämmen mit Alkohol, darauf durch Sieben in fünf Fractionen getheilt, sodann in diesen die gesammte und nach Wagner[4]) die citratlösliche Phosphorsäure bestimmt. Die feineren Theile enthielten mehr gesammte und citratlösliche Phosphorsäure als die gröberen Antheile. *Brt.*

E. Meyer. Ueber das Superphosphat[5]). — Nach Angaben über die Herstellung von trockenen Superphosphaten mit sehr geringen Gehalten an unlöslicher *Phosphorsäure* geht der Verfasser auf eine Discussion über einige der üblichen Methoden zur Analyse der Superphosphate ein, indem er u. A. hervorhebt, wie nicht selten längst bekannte Thatsachen und Methoden neuerdings als neue ausgegeben worden sind. So gilt dies beispielsweise vom Einflusse eines *Arsengehaltes* der Superphosphate auf die Resultate der Phosphorsäurebestimmung, ferner von der Methode von v. Grueber[6]) zur getrennten Bestimmung der *Thonerde* und des *Eisenoxyds* in *Phosphaten.* *Brt.*

J. H. Coste. Notiz über die Analyse von Superphosphaten[7]). — Bei der Untersuchung des wässerigen Auszuges eines Superphosphates wurde, durch Bestimmung des Calciums und der Phosphorsäure, festgestellt, dafs etwa die Hälfte der letzteren in freiem Zustande und der Rest als Monocalciumsalz vorhanden war. *Brt.*

G. Lichtschlag. Getrennte Bestimmung der Gesammtthonerde und des Gesammteisenoxydes in Phosphaten[8]). — 2 g des fein gepulverten Phosphates werden mit 8 g kohlensaurem Natron gemischt und im Platintiegel bis zum ruhigen Fliefsen auf dem Bunsenbrenner geglüht. Schmilzt die Masse in 20 Minuten nicht vollständig, so setzt man weitere 3 bis 4 g Natriumcarbonat zu und erhitzt noch 10 Minuten. Man kühlt schnell ab und bringt

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 28—31. — [2]) JB. f. 1896, S. 2098. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 19—22. — [4]) Chemikerzeit. 13, 1153. — [5]) Chem. Rundsch. 1897, S. 62—63. — [6]) JB. f. 1896, S. 2148; dieser JB., S. 612. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 195. — [8]) Chemikerzeit. 21, 264—265.

die Schmelze in ein Becherglas. Die letzten anhaftenden Theilchen löst man vorsichtig in Salzsäure und vereinigt mit dem Haupttheil der Schmelze. Allmählich giebt man reichliche Mengen Salzsäure, insgesammt 100 bis 125 ccm, vom spec. Gew. 1,095 hinzu und bringt die Lösung in einen Kolben von 200 ccm. Man neutralisirt mit starker, thonerdefreier Natronlauge, erhitzt nahe zum Sieden und bringt durch Umschwenken die phosphorsaure Thonerde in Lösung. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und 50 ccm für die Bestimmung der Thonerde abfiltrirt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit Hülfe von Salzsäure in den Kolben zurückgebracht, vollends in Salzsäure gelöst und die ganze Lösung in einen 500 ccm-Kolben umgefüllt. Man reducirt das Eisenoxyd durch allmähliches Zufügen von eisenfreiem Zink bei 70 bis 80°, wobei man durch zeitweise Zugabe von Salzsäure die Lösung fortwährend sauer hält, füllt zur Marke auf und titrirt unter Beobachtung der von Fresenius bei Anwesenheit von Salzsäure angegebenen Vorsichtsmafsregeln. — Die zur Bestimmung der Thonerde entnommenen 50 ccm dampft man nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit wenig Salzsäure auf, filtrirt in ein Becherglas und wäscht das Filter sorgfältig aus. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, nach dem Absetzen der Niederschlag filtrirt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heifsem Wasser gewaschen und Filter nebst Inhalt geglüht und als $AlPO_4$ gewogen. Um die Thonerde sicher als phosphorsaures Salz zu erhalten, empfiehlt es sich, bevor man die Fällung mit Ammoniak vornimmt, einige Tropfen einer Natriumphosphatlösung zuzufügen. *Mt.*

Henri Lasne. Sur le dosage de l'alumine dans les phosphates [1]). — Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten giebt Verfasser folgendes Recept an. Zu einer etwa 1,25 g Phosphat enthaltenden schwach sauren Lösung, welche durch Kochen mit Salzsäure von Kieselsäure befreit ist, giebt man eine Lösung, die 5 g silicium- und aluminiumfreies Aetznatron und 1 g Natriumphosphat enthält und kocht das Gemisch etwa eine Stunde lang. Zu 200 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung wird Chlorammonium und Ammoniak in geringem Ueberschufs zugesetzt, der entstandene gelatinöse Niederschlag ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und gekocht. Darauf werden 3,5 ccm einer 10 proc. Ammoniumphosphatlösung

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 118, 146, 237.

zugefügt, mit Ammoniak neutralisirt, auf 250 ccm aufgefüllt und 1,5 ccm Ammoniumhyposulfitlösung zugegeben. Nach halbstündigem Kochen werden fünf Tropfen gesättigte Ammoniumacetatlösung zugefügt und dann wird noch etwa zehn Minuten lang gekocht. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, verascht das Filter, glüht und wägt. Das gefundene Gewicht, mit 0,418 multiplicirt, ergiebt das Gewicht des Aluminiums. *Fg.*

H. Lasne. Ueber die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten [1]). — Er bemerkt zu dem von v. Grueber [2]) angegebenen Verfahren, daſs dasselbe eine nicht gelungene Abänderung einer von ihm selbst [3]) zuvor angegebenen Methode sei, wie er näher ausführt. *Brt.*

v. Grueber. Ueber die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten [4]). — Er entgegnet Lasne [5]), daſs er von dessen früherer [6]) Veröffentlichung über obige Frage keine Kenntniſs gehabt habe, als er [7]) seine Abhandlung publicirte. *Brt.*

N. Blattner und J. Brasseur. Ueber die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde in den Phosphaten [8]). — Sie haben die verschiedenen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden einer Prüfung unterzogen, auf Grund von deren Resultaten das Verfahren von Lasne [9]) das beste ist. *Brt.*

L. Lindet. Ueber die Bestimmung des Calciums, des Aluminiums und des Eisens in Mineralphosphaten [10]). — Um in einem Ammoniumcitratauszuge der letzteren das Calcium u. s. w. zu bestimmen, nachdem die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur abgeschieden worden ist, zerstört er die Citronensäure durch Kochen mit überschüssiger Salpetersäure in Gegenwart von schwefelsaurem oder salpetersaurem Mangan. Darauf werden Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Im Filtrate bestimmt man das Calcium in gewohnter Weise. *Brt.*

H. N. Stokes [11]) hat seine Untersuchungen [12]) über *Trimetaphosphimsäure und ihre Zersetzungsproducte* fortgesetzt. Er bezeichnet als Metaphosphimsäuren solche Säuren, in welchen Sauerstoffatome der Metaphosphorsäure durch Imidoreste vertreten

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 276—278. — [2]) JB. f. 1896, S. 2148. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 278. — [5]) Siehe vorstehendes Referat. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 118, 146, 237. — [7]) JB. f. 1896, S. 2148. — [8]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 760—761. — [9]) Dieser JB., S. 611. — [10]) Compt. rend. **125**, 246—247; Chemikerzeit. **21**, Rep. 211; Chem. News **76**, 212 (Auszug). — [11]) Chem. Centr. **67**, II, 965; Amer. Chem. J. **18**, 629—663. — [12]) Chem. Centr. **66**, I, 821, 1000; Ber. **28**, 437—439; Amer. Chem. J. **17**, 275—290.

werden. Die von ihm jetzt in besserer Ausbeute durch Schütteln des Phosphorchlornitrids, $P_3N_3Cl_6$, in wässeriger Lösung mit einer wässerigen Natriumacetatlösung erhaltene Trimetaphosphimsäure hat die empirische Formel $P_3N_3O_6H_6$. Sie konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das *Natriumsalz*, $P_3N_3O_6H_3Na_3 . 4H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen, von welchen das Salz 3 Mol. bei 100° verliert. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 18,3 Thle. des Salzes. Aus heifser wässeriger Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkohol oder Natriumacetat das *Natriumsalz*, $P_3N_3O_6H_3Na_3 . H_2O$, in kleinen Nädelchen aus. Wird endlich eine Lösung des Natriumsalzes in Natronlauge eingedampft, erhält man ein lange Nadeln bildendes *Tetranatriumsalz*, $P_3N_3O_7H_4Na_4 . H_2O$, welches wahrscheinlich von einer Amidodiimidotriphosphorsäure abzuleiten und sehr unbeständig ist, da es schon im festen Zustande durch Kohlensäure zersetzt und bei wiederholter Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in freies Alkali und Natriumtrimetaphosphimat gespalten wird. Das *Kaliumsalz* der Trimetaphosphimsäure krystallisirt nicht gut. Das *Ammoniumsalz*, $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3 . H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Die Baryumsalze der Trimetaphosphimsäure gehen bei Gegenwart von Chlornatrium leicht in das *Baryumnatriumsalz*, $P_3N_3O_6H_3NaBa . 1^1/_2 H_2O$, über. Das *Silbersalz*, $P_3N_3O_6H_3Ag_3$, durch Fällen des Natriumsalzes in saurer oder neutraler Lösung mit Silbernitrat gewonnen, krystallisirt in dicken, monoklinen, in Wasser nicht, in verdünnter Salpetersäure wenig löslichen Tafeln. Beim Versetzen des Tetranatriumsalzes mit Silbernitrat wird ein *Silbersalz* von der Formel $P_3N_3O_6H_2Ag_4$ erhalten, welches durch Wasser unter Gelbfärbung zersetzt wird. Wird aber eine Lösung des Trinatriumsalzes mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefällt, erhält man ein sechs Atome Silber enthaltendes *Silbersalz*, $P_3N_3O_6Ag_6$, in zwei Modificationen in Gestalt eines weifsen, amorphen Salzes und eines rothen, krystallinischen Salzes, in welches das weifse Salz auch leicht umgewandelt werden kann. Ein neben diesen noch sich bildendes gelbes Salz ist wahrscheinlich ein Gemisch beider. Beim Fällen einer Natriumtrimetaphosphimatlösung mit Eisenchlorid entstehen wahrscheinlich Salze einer complexen Ferritrimetaphosphimsäure. Bei der Zersetzung der Trimetaphosphimsäure mit starken Mineralsäuren wurden folgende Zersetzungsproducte nachgewiesen: *Diimidotriphosphorsäure*, $P_3N_2O_8H_7$, *Imidodiphosphorsäure*, $P_2NO_6H_5$, *Pyrophosphorsäure*, $P_2O_7H_4$, und *Orthophosphorsäure*, H_3PO_4. Das *Tri-*

natriumsalz der Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_8H_4Na_3$, bildet wasserfreie, mikroskopische Täfelchen. Das *Silbersalz*, $P_3N_2O_8H_4Ag_3$, wird in farblosen, monoklinen, in Wasser fast unlöslichen Krystallen erhalten. Wird das Trinatriumsalz in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat gefällt, entsteht ein *Pentasilberdiimidotriphosphat*, $P_3N_2O_8H_2Ag_5$, welches im frisch gefällten Zustande farblos und amorph, bald krystallinisch und gelb wird. Die *Imidodiphosphorsäure*, $P_2NO_6H_5$, ist wahrscheinlich identisch mit der Pyrophosphamsäure von Gladstone. Das *Trinatriumsalz* derselben ist leicht löslich, besitzt alkalische Reaction und krystallisirt nicht. Das *Trisilbersalz*, $P_2NO_6H_2Ag_3$, ist farblos, krystallinisch und unlöslich. Das *Tetrasilbersalz* tritt in einer weifsen und gelben Modification auf, wovon ersteres durch Waschen mit Wasser in letztere umgewandelt wird. Das *Magnesiumsalz* ist in Wasser fast unlöslich. Die Trennung der Imidodiphosphorsäure von der Pyrophosphorsäure gelingt durch Fällung der Natriumsalze mit Alkohol. Beim Erhitzen mit Essigsäure verwandelt sich die Imidodiphosphorsäure zum gröfseren Theile in Orthophosphorsäure, zum kleineren Theile in Pyrophosphorsäure. Wird trimetaphosphimsaures Natrium zwei bis drei Stunden mit 30 proc. Essigsäure und Magnesiumacetat erhitzt, entsteht ein Niederschlag von pyrophosphorsaurem und imidodiphosphorsaurem Magnesium. (Vgl. JB. f. 1896, S. 239.) *Wt.*

Arsen.

E. Fricke. Zur Arsenuntersuchung in forensischen Fällen [1]. — Bei der Prüfung auf Arsen nach Marsh kann ein Spiegel resultiren, welcher von dem in dem verwendeten Zink enthaltenen Kohlenstoff erzeugt wird. Er empfiehlt daher, die Untersuchung von Speiseresten, Leichentheilen u. s. w. in folgender Weise vorzunehmen. Nach Zerstörung der organischen Substanz leitet man in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, löst die stets erfolgende Abscheidung in Schwefelammonium, verdampft zur Trockne, schmilzt mit Soda und Salpeter, verdampft mit Schwefelsäure und leitet wiederum Schwefelwasserstoff ein. Bei Auftreten eines gelben Niederschlages ist derselbe auf Arsengehalt zu prüfen. *Brt.*

G. Frerichs. Die Arsenprobe für das Deutsche Reich [2]. — Die Arsenprüfung nach Bettendorf ist bei Anwesenheit von Arsensäure bei Weitem weniger scharf, als wenn Arsen als arsenige Säure vorliegt. Zinnchlorür reducirt rasch und vollständig die arsenige

[1]) Chemikerzeit. 21, 303. — [2]) Apoth.-Zeitg. 12, 176—177.

Säure; nicht so die Arsensäure. Enell hat nun insofern die obige Probe verschärft, dafs er die mit Zinnchlorür versetzte zu untersuchende Substanz nach längerem Stehen durch ein kleines Filter filtrirte, das Filter mit wenig Wasser auswusch und dann auf weifsem Papier ausbreitete. Selbst bei sehr geringen Mengen von Arsen beobachtet man dann einen rothbraunen Anflug auf dem Filter. Frerichs hat an einer Reihe von Versuchen obige Angaben bestätigt gefunden und weist darauf hin, dafs, wenn der Gehalt an Arsensäure gröfser ist als $^1/_{16}$ mg Arsen entsprechend, die Reaction, wie sie der D. A. B. vorschreibt, innerhalb einer Stunde deutlich eintritt. Verfasser ist daher nicht der Ansicht von Enell, dafs die Arsenprobe des D. A. B. nicht ausreichend sei. Nach der Gutzeit'schen Probe konnte Verfasser einen Unterschied zwischen Arsensäure und Arsenigsäure hinsichtlich der Empfindlichkeit nicht constatiren. *Tr.*

H. Thoms u. Orlis. Quantitative Arsenbestimmung in einem vergifteten Meerschweinchen[1]). — Zur Vergiftung wurden 0,1 g arseniger Säure verwendet und zur Bestimmung der Vertheilung des Arsens in den inneren Organen: 1. Magen, 2. Leber, Milz und Nieren, 3. Darm, 4. Herz und Lungen die Substanz zur Zerstörung der organischen Stoffe mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt; nach Abdampfen des Chlorüberschusses wurde heifs filtrirt, nach weiterem Abdampfen nach dem Erkalten nochmals filtrirt und die Arsensäure mit schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt. Nach dem Verdunsten der schwefligen Säure auf dem Wasserbade mit Hülfe eines Luftstromes wurde 24 Stunden lang in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Niederschläge von Arsentrisulfid, auf besonderen Filtern gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen, wurden mit Bromwasser oxydirt; das freie Brom wurde mit Ammoniak gebunden und das Arsen mit Magnesiamixtur gefällt. Nach 24 Stunden wurde filtrirt, der Niederschlag auf einem bei 101° getrockneten und darauf gewogenen Filter gesammelt, wieder getrocknet bis zum constanten Gewicht und gewogen. Das Wasser von den Filtraten wurde gemessen und zu der ermittelten Gewichtsmenge noch für je 15 ccm Flüssigkeit, in welcher sich Ammoniummagnesiumarseniat abgeschieden hatte, 1 mg als Correctur zugezählt. Es wurden im Magen 49 Proc., in Leber, Milz und Nieren 26 Proc., Darm 7,9 Proc. und Herz und Lungen 8,12 Proc. arseniger Säure gefunden. *Hf.*

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 7, 170—172.

P. Charles. Bestimmung des freien Arsens in Pyriten[1]). — Letztere werden in einem Reagensglase erhitzt, wobei zuerst Schwefel, dann Arsensulfide und zuletzt das metallische Arsen sublimirt. Letzteres bildet nach Vertreiben der übrigen Körper einen genauen Ring. Um es zu bestimmen, wäge man das Rohr, dessen Boden abgesprengt wird, vor und nach dem Vertreiben des Spiegels. *Brt.*

F. Štolba. Beitrag zur Frage der Arsenbestimmung in Schwefelsäure[2]). — Bei der vorgeschlagenen Methode wird die Säure verdünnt, bei 100° C. durch sechs Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt, durch Nitrocellulose filtrirt, die Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, in Schwefelammonium gelöst, das eingedampfte Filtrat mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, durch Nitrocellulose filtrirt und nun die vorhandene Arsensäure mit Magnesiamixtur abgeschieden. Der mit Ammoniak und schliefslich mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird in Gegenwart von Wasser und Cochenille mit $^1/_{10}$-Normalsäure bis zur Gelbfärbung titrirt. Jeder Cubikcentimeter der Säure entspricht 0,005 75 g As_2O_5. *Brt.*

A. Schuller. Beitrag zur Kenntnifs der Schwefelverbindungen des Arsens[3]). — Wenn man Realgar mit überschüssigem Arsenmetallpulver schmilzt, das Product im Vacuum sublimirt oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, so erhält man Tetraarsentrisulfid, As_4S_3, rhombische, orangegelbe Krystalle, wahrscheinlich in einer stabilen und einer labilen Krystallform existirend, vom spec. Gew. 3,6 bei 19°. Hexaarsenmonosulfid, As_6S, glaubt der Verfasser aus dem Sublimationsrückstand als braune Flocken erhalten zu haben. Realgar, As_2S_2, sublimirt vor dem Schmelzen, während Auripigment, As_2S_3, destillirt und an den kalten Theilen farbenspielende dünne Schichten ansetzt. Durch Luft und Licht zersetzt sich Realgar in Auripigment, Arsentrioxyd und Tetraarsentrisulfid. Realgar löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, besonders in der Hitze, Auripigment dagegen nicht. *v. Lb.*

E. Szarvasy u. C. Messinger. Ueber die Molekulargröfse der Arsenamphidverbindungen[4]). — Die Versuche erstrecken sich auf die Bestimmung der Dampfdichte der Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen nach der Methode von Victor Meyer. — Arsenpentasulfid zerfällt etwa bei 500° in As_2S_3 und

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 18; Ann. Chim. anal. appliq. (1896) 1, 465. — [2]) Chemikerzeit. 21, 44; Časopis pro průmysl chemický (1897) 7, 6. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 97. — [4]) Ber. 30, 1343—1347.

S_2, das Trisulfid ist bei 1000° dissociirt. Das Disulfid scheint unter 600° im Dampf complexe Moleküle zu bilden — bei 550° etwa, entsprechend der Zusammensetzung As_4S_4 —, zwischen 900 und 1100° hat der Dampf normale Dichte, bei 1200° tritt theilweiser Zerfall ein. Die ebenfalls untersuchte Verbindung As_4S_3 ergab Zahlen, welche auf einen bereits bei 792° stattgefundenen Zerfall schliefsen lassen und zwar bei 1000° in Disulfid, Arsen und Schwefel. — Pentaselenid zerfällt bei 800° wahrscheinlich in Triselenid und Selen. Aus den Resultaten bei 900° leiten die Verfasser eine Dissociation in $2\,As_2Se_2$ und $3\,Se_2$ ab (As_2Se_2 hat bei dieser Temperatur normale Dampfdichte); bei 1050 bis 1100° ist ein weiterer Zerfall zu constatiren, entweder in $As_4 + 5\,Se_2$ oder $As_2Se + 2\,Se_2$. Die letztere Ansicht wird als wahrscheinlicher betrachtet, da das Monoselenid bei dieser Temperatur die erwartete Dichte zeigt, bei 1159° aber weiter zerfällt. Die beständigsten Verbindungen sind As_4O_6, As_4S_4 und As_4Se_2, es sind somit um so weniger Atome mit Arsen verbunden, je höher das Atomgewicht ist. Die Fähigkeit des Monoselenids, beim Schmelzen 1 bis 2 bis 4 At. Selen zu addiren, bringen die Verfasser mit der Formulirung als ungesättigte Verbindung

```
As—Se—As
||     ||
As—Se—As
```

in Zusammenhang. *Bt.*

T. P. Sims u. Terrill, Swansea. Improvements in the manufacture of White Arsenic [Engl. Pat. Nr. 9076 vom 30. April 1896] [1]. — Zur Verarbeitung von Nebenproducten, welche hauptsächlich aus Eisenarsenid bestehen, werden dieselben geschmolzen und in ein feststehendes Gefäfs gebracht, welches mit einem Wassermantel versehen ist und in welches Luft eingeblasen wird. Der Procefs wird fortgesetzt, bis keine arsenige Säure, welche aufgefangen wird, mehr entweicht. *Bt.*

D. Vitali. Neuer Beitrag zum Studium der Umwandlungen des Arsenigsäureanhydrids im Organismus [2]. — Den Einwänden von Severi (gegen eine frühere Arbeit) entgegen giebt D. Vitali einen neuen Beitrag zum Studium der Umwandlung des Arsenigsäureanhydrids im Organismus. Nach seinen Untersuchungen wird arsenige Säure in Gegenwart grofser Mengen von Phosphaten durch Magnesiamischung niedergeschlagen. Um zu entscheiden, ob die

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 142. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 822; Il Piria 1, 8—17.

im Harn mit Magnesiamischung oder Uranacetat erhaltenen Niederschläge (bei den Thieren, die Fowler's Lösung genommen haben) Arsenig- oder Arsensäure enthalten, wird der Verbrauch derselben an Permanganatlösung und an Jodlösung vor und nach der Behandlung mit Schwefeldioxyd bestimmt. Nach der Darreichung von arseniger Säure findet man im Harn Arsensäure, was mit dem Verhalten der Arsenigsäure in alkalischer Lösung übereinstimmt, weil eine solche Lösung schon an der Luft langsam oxydirt wird. *Wr.*

C. Reichard. Ueber die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride[1]). — Mittheilung vorwiegend quantitativer Beobachtungen und der Ergebnisse der Untersuchung einzelner schwer löslicher Verbindungen bei der Wechselwirkung von arseniger Säure, in Wasser, Ammoniak resp. Natriumhydroxyd gelöst, mit $Cu(OH)_2$, CuO; rothem und gelbem HgO, Hg_2O; Ag_2O; $Ni(OH)_2$, $Ni_2(OH)_6$; $Co(OH)_2$, $Co_2(OH)_6$; $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$; CrO_3; MnO_2; PbO_2, PbO; Bi_2O_5, Bi_2O_3; Cu_2Cl_2O, $BiOCl$; $HgClNH_2$, Hg_2NH_2Cl. Die Angaben decken sich mit dem, was man nach den bekannten Eigenschaften der in Frage kommenden Stoffe erwarten kann. *Bt.*

A. Christensen. Eine genaue Titrirmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Arsensäure[2]). — Bei der jodometrischen Titrirmethode zur Bestimmung der freien Phosphorsäure ist das Resultat im hohen Grade davon abhängig, wie lange man die Mischung von Jodkalium, Kaliumjodat und Phosphorsäure von dem Beginn der Jodausscheidung bis zur Titration stehen läfst. Günstigere Resultate erhält man bei Anwendung von Kaliumbromat anstatt Kaliumjodat. Die Reaction geht viel langsamer vor sich, als bei jodsaurem Kali; sie ist beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40 bis 50° im Laufe einer halben Stunde beendigt und bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls am nächsten Tage. Die Reaction verläuft wie folgt: $KBrO_3 + 6KJ + 6H_3PO_4 = 6KH_2PO_4 + 6J + KBr + 3H_2O$. Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure gegenüber, reagirt die Mischung dieser Salze gerade so wie Jodkalium und Kaliumjodat. Nimmt man die Salze im Ueberschufs, so kann man die Säure jodometrisch ebenso genau bestimmen, wie bei der Verwendung von Jodat, und umgekehrt kann man Bromate durch Zusatz eines Jodkalium- und Schwefelsäureüberschusses titriren. Bei der Anwendung der Methode führt man die Titration stets mit ungefähr demselben

[1]) Ber. 30, 1913—1916. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 81—96.

Volumen aus. Man stellt die Natriumthiosulfatlösung auf $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure mit Hülfe eines Jodkalium- und Kaliumbromat- (oder -jodat-) Ueberschusses ein, indem die Lösung auf 100 ccm verdünnt wird, und nimmt dann die Titration der Phosphorsäure in einem ähnlichen Volumen vor. Bei der Bestimmung verwendet man einen reichlichen Ueberschufs von den Salzen; hat man nicht mehr Phosphorsäure, als 40 ccm einer $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung entspricht, so erhält man bei Anwendung von 100 ccm Kaliumbromatlösung (1:20) und 3 g Jodkalium richtige Resultate. Bei der Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten wird eine salpetersaure Lösung mit einer concentrirten Silbernitratlösung im Ueberschufs versetzt — geringe Mengen Salzsäure und in Folge dessen Bildung von Chlorsilber schadet nicht — und Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis andauernde Fällung eintritt; das gebildete Silberphosphat darf durch Silberoxyd nicht geschwärzt sein. Darauf wird tropfenweise 10 proc. Ammoniak zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt und die Lösung alkalisch reagirt. Hierauf wird die Mischung fünf bis zehn Minuten gekocht und kurze Zeit hingestellt, worauf man den Niederschlag auf einem kleinen Filter sammelt und auswäscht, bis er keinen Kalk mehr enthält; um ein Trübewerden der durchgehenden Flüssigkeit zu vermeiden, verwendet man zum Auswaschen statt Wasser eine 2- bis 3 proc. Salpeterlösung. Mit letzterer Lösung wird der Niederschlag in die zur Fällung benutzte Kochflasche hinabgespritzt, mit einer Kochsalzlösung (0,3 bis 0,6 g) übergossen und einen Augenblick erwärmt. Hierdurch wird sich das Silberphosphat in folgender Weise umsetzen: $Ag_3PO_4 + 3\,NaCl = 3\,AgCl$ Na_3PO_4. Die das Natriumphosphat gelöst enthaltende Flüssigkeit wird in eine Flasche mit Glasstöpsel abfiltrirt und der Niederschlag mit der warmen Salpeterlösung ausgewaschen, bis die Reaction nicht mehr alkalisch ist. Die Titration ergiebt sehr gute Resultate. Da das Vorhandensein von organischen Stoffen störend ist (wegen Reduction), so sind derartige Substanzen zunächst zu glühen. Bei eisenhaltigen Phosphaten, wie Thomasschlacke, ist die Methode in dieser Form nicht anwendbar; man verfährt hierbei in der Weise, dafs man das gefällte Magnesiumammoniumphosphat in einem abgemessenen Ueberschufs von normaler Säure (30 ccm $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure auf 0,1 g P_2O_5) löst und darauf titrirt. Die vor sich gehenden Processe sind folgende:

1. $2 MgNH_4 . PO_4 + 3 H_2SO_4 = 2 MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2 H_3PO_4$.
2. $6 H_3PO_4 + KBrO_3 + 6 KJ = 6 KH_2PO_4 + 6 J + KBr + 3 H_2O$.

Die Methode gab auch bei Superphosphatanalysen und bei der Untersuchung von Haferasche gut übereinstimmende Resultate mit der Molybdänmethode. Wurde bei der *Bestimmung der Arsensäure* nach dieser Methode das Magnesiumammoniumdoppelsalz gefällt und weiter, wie oben angegeben, verfahren, so erhält man etwas zu niedrige Resultate, jedoch ist der Minderbefund nicht gröfser, als sich nach der Löslichkeit des Doppelsalzes in ammoniakhaltigem Wasser erwarten liefs. Dieser Nachtheil läfst sich durch die von Puller angegebene Correction für die Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniats in ammoniakhaltigem Wasser beseitigen; diese Correction ist für je 30 ccm des ammoniakalischen Wassers 1 mg $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq. = etwa $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung. *Hf.*

C. Binz. Reduction der Arsensäure durch Organsäfte[1]). — Ochsenblut und Kalbsblut reduciren Arsensäure nur wenig, Kaninchenleber dagegen stark. Beim Verfüttern von Arsensäure an Kaninchen zeigte sich in den Muskeln keine und im Dünndarm nur geringe Reduction, während sich im Harn arsenige Säure nachweisen liefs. Frischer Kaninchenharn reducirte jedoch nur sehr wenig. *v. Lb.*

Le Roy W. McKay. Ueber Natriumsulfarseniat[2]). — Dem von Berzelius[3]) entdeckten Natriumsulfarseniat wurde von diesem Forscher, sowie auch von Rammelsberg[4]) und Fresenius[5]), allgemein die Formel $2 Na_3AsS_4 + 15 H_2O$ zugeschrieben. Verfasser hat eine Probe untersucht, die er auf folgendem Wege erhielt. Arsensaures Natron (Na_2HAsO_4 $12 H_2O$) wurde in wenig Wasser gelöst und mit Aetzkali schwach alkalisch gemacht, dann die Flasche mit Wasser aufgefüllt und sechs Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Darauf wurde die Flasche verstopft und im Wasserbad eine Stunde erwärmt. Beim Eingiefsen in absoluten Alkohol schieden sich Krystalle aus, die mit absolutem Alkohol gewaschen und an freier Luft getrocknet wurden. Die Wasserbestimmung wurde direct und indirect ausgeführt und ergab für das Salz die Formel $Na_3AsO_3 . 8 H_2O$, wobei zweifelhaft bleibt, ob dies Salz mit dem oben genannten Salz identisch ist.

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 394; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 38, 259—265. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 725—730. — [3]) Poggend. Ann. 7, 14. — [4]) Daselbst 52, 239. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1, 192.

Verfasser hat ferner vergeblich die Orthosulfarsensäure nach Nilson's Vorschrift [1]) zu erhalten versucht. Wurde eine verdünnte kalte Lösung des Natriumsulfarseniats mit Salzsäure zersetzt, so resultirte kein Sulfhydrat, sondern der Niederschlag entsprach der Formel As_2S_5 und enthielt nur Spuren von Schwefelwasserstoff, der leicht entfernt werden kann. Die abweichenden Resultate führt Verfasser darauf zurück, dafs Nilson in seinen Lösungen Sulfoxyverbindungen hatte, deren Vorhandensein er jedoch übersah. *Mr.*

Le Roy W. MacCay. Ueber die Erkennung der Sulfooxyarsensäure [2]). — Strontiumchlorid giebt mit orthomonosulfooxyarsensaurem Natrium eine Fällung von $Na_2Sr_2(AsO_3S)_2 + 17H_2O$, welche beim Schütteln krystallinisch wird. Orthodisulfoarsensaures Natrium liefert diese Fällung nicht, giebt aber eine mit Baryumchlorid von $Ba_3(AsO_2S_2)_2 + 7H_2O$. Dadurch will der Verfasser die Säuren trennen. *v. Lb.*

R. F. Weinland u. O. Rumpf [3]) berichteten *über Sulfoxyarsenate.* — Das *tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat*, $AsO_3SNa_3 . 12H_2O$, entsteht durch directe Anlagerung von *Schwefel* an das entsprechende Orthoarsenit, AsO_3Na_3. Man kocht dessen mäfsig concentrirte Lösung mit der berechneten Menge präcipitirten, in Wasser aufgeschlämmten Schwefels etwa eine halbe Stunde, filtrirt von einer kleinen Menge ungelösten Schwefels ab und engt eventuell die Flüssigkeit ein; beim Erkalten krystallisirt das Salz in fast quantitativer Ausbeute in Form wohlausgebildeter, anscheinend monokliner Prismen. Analog erhält man das *Kaliumsalz*, welches jedoch wegen seiner Hygroskopicität nur im Vacuum krystallisirt; es bildet farblose, glänzende Blättchen. Das *Ammoniumsalz*, $AsO_3S(NH_4)_3 . 3H_2O$ [4]), verlangt zur Auflösung des Schwefels im Ammoniumorthoarsenit ein Erhitzen unter Druck auf dem Wasserbade; es wird durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol von gleichzeitig entstandenem Sulfarsenat und Arsenat getrennt; seine farblosen, seideglänzenden Blättchen zersetzen sich an der Luft rasch durch Ammoniakverlust; beim Kochen mit Wasser zerfällt es, indem Ammoniak entweicht, in arsenige Säure und Schwefel [5]). — Ebenso leicht wie Schwefel addirt sich auch *Selen* an Orthoarsenite. Mit Natriumarsenit

---

[1]) J. pr. Chem. 14, 149—154; 19, 170. — [2]) Chemikerzeit. 21, 487. — [3]) Ber. 29, 1008. — [4]) Vgl. Preis, Ann. Chem. 257, 185. — [5]) Für die freie *Sulfoxyarsensäure* hatte McKay das gleiche Verhalten nachgewiesen; JB. f. 1888, S. 2540.

resultirt das *tertiäre Natriummonoselenoxyarsenat*, $AsO_3SeNa_3 . 12H_2O$ [1]), welches der Schwefelverbindung durchaus analog ist. — Auch *Tellur* löst sich in sehr concentrirter Natriumarsenitlösung beim Kochen, und zwar zu einer rothen Flüssigkeit, die im Vacuum zu einem Krystallbrei gelblicher *Prismen*, $As_4O_{15}TeNa_{12}$, erstarrt; der Körper wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft unter Abscheidung von Tellur zersetzt. — *Natriummonosulfoxyarsenat* bildet sich auch nach der Gleichung: $3AsO_3Na_3 + Na_2S_4 = 3AsO_3SNa_3 + Na_2S$, allerdings im Gemenge mit schwefelreicheren Sulfoxyarsenaten, von welchen man es durch Zusatz von Alkohol zu der erwärmten Lösung, bis zur eben verschwindenden Trübung, trennt; werden der Gleichung: $AsO_3Na_3 + Na_2S_2 = AsO_3SNa_3 + Na_2S$ entsprechende Mengen genommen, so hat man als Nebenproduct hauptsächlich das *Disulfoxyarsenat*; vgl. weiter unten. — Durch Einwirkung von Salicylsäure auf das tertiäre Kaliummonosulfoxyarsenat wurde das *primäre Kaliummonosulfoxyarsenat*, AsO_3SKH_2 [2]), in guter Ausbeute gewonnen, indem man das entstandene Kaliumsalicylat aus dem trockenen Reactionsgemisch durch Alkohol entfernte. — Das *tertiäre Natriumdisulfoxyarsenat*, $AsO_2S_2Na_3 . 10H_2O$ [3]), entsteht neben Sulfarsenat gemäfs der Gleichung: $AsO_2Na + Na_2S_2 = AsO_2S_2Na_3$; ferner erhält man dasselbe durch Behandeln von Natriumorthoarsenit, sowie von Monosulfoxyarsenat mit Natriumdisulfid; aufserdem erscheint es als Reactionsproduct wieder neben Sulfarsenat, bei der Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Arsenoxysulfür, welches letztere durch Zusammenschmelzen von Arsentrioxyd mit Arsentrisulfid dargestellt worden war. *Sm.*

Carl Messinger. Ueber Selenoarsenate [4]). — Zur Darstellung der nachstehend beschriebenen Verbindungen hat der Verfasser die Ausgangsstoffe — Arsen-penta- und -triselenid, -diselentrisulfid und -triselendisulfid — im reinsten Zustande (durch Vacuumdestillation) verwendet. Bei Herstellung der Verbindungen wurde zur Vermeidung von Zersetzung im Wasserstoffstrome gearbeitet. $Na_3AsO_2SSe + 10H_2O$, durch Lösen von 5 g Arsentriselendisulfid in 50 ccm 25 proc. NaOH und Vermischen der dunkelrothen Lösung mit Methylalkohol bis zur beginnenden Abscheidung von Krystallen. Die weifsen Krystallnadeln verändern ihr Aussehen durch Abscheidung von Selen und sind in Wasser leicht löslich. Säuren

[1]) Vgl. Szarvasy, Ber. 1895, S. 2654. — [2]) Vgl. auch Bouquet und Cloëz, Ann. chim. phys. 13, 44. — [3]) Siehe Preis, daselbst. — [4]) Ber. 30, 797—805.

scheiden aus der letzteren Selen und Schwefel ab. — $Na_6As_2S_3SeO_4 + 20H_2O$, durch Lösen von Arsendiselentrisulfid in NaOH. Farblose Nadeln, an trockener Luft beständig; das Ba-Salz ist in Wasser wenig löslich. Säuren wirken auf die Lösung des Na-Salzes in ähnlicher Weise wie im obigen Falle. Beim Einengen der Lösung und Zusetzen von Methylalkohol erhielt Verfasser farblose Nadeln der Zusammensetzung: $Na_6As_2S_3Se_2O_3 + 20H_2O$, deren Eigenschaften nicht ermittelt sind. — $Na_6As_2S_7Se + 16H_2O$, durch Lösen von 5 g Arsendiselentrisulfid in 30 ccm 25 proc. frisch bereiteter Natriumsulfhydratlösung und Abkühlen der Lösung auf — 5°. Goldgelbe, prismatische Krystalle, welche luftbeständig und in Wasser leicht löslich sind. — $Na_3AsS_3Se + 8H_2O$, durch Lösen von Arsentriselendisulfid in Natriumsulfhydrat, bildet braungelbe Prismen, welche in feuchter Luft unter Zersetzung zerfliefsen. Durch Säuren wird Schwefelwasserstoff entwickelt und ein rothbrauner Niederschlag, $As_2S_3Se_2$, abgeschieden. Bei der Darstellung darf die Temperatur nicht über 60 bis 70° steigen, da sonst andere Verbindungen entstehen. — $Na_3AsS_2Se_2 + 9H_2O$, durch Lösen einer Schmelze von Arsentriselenid, Schwefel und Selen (As_3S_3 : Se : S) in überschüssigem Natriumsulfhydrat bei Zimmertemperatur. Es bildet rothe, prismatische Krystalle, aus deren Lösung durch Säuren H_2S und H_2Se entwickelt und ein Gemenge von Schwefel, Selen, Arsentrisulfid und -selenid abgeschieden wird. — $Na_3AsSSe_3 + 9H_2O$ entsteht neben Natriummonoselenosulfarsenat beim Erhitzen von Arsentriselenid mit einer Lösung von Natriumthioselenid und Natriumsulfid. Die letztere wird erhalten, indem man Selen mit 25 Proc. Natriumsulfhydrat im Verhältnifs 2 Se : 6 NaSH bis zum vollständigen Lösen kocht. Die Reaction soll in zwei Phasen verlaufen:

$$As_2Se_3 + Na_2Se_2S + 3Na_2S = Na_3AsS_3Se + Na_3AsSe_3S + Na_2Se,$$
$$As_2Se_3 + Na_2Se + Na_2S + Na_2Se_2S = 2Na_3AsSe_3S.$$

Das sich zuerst ausscheidende Monoselenosulfarsenat wird entfernt und darauf die durch das zweite Schema ausgedrückte Umsetzung eingeleitet. Es scheiden sich beim Abkühlen der Lösung rothe, hygroskopische Prismen aus, welche in trockener Luft beständig sind und deren Lösung durch Säuren ähnliche Zersetzung erleiden, wie die erwähnten Salze. — $Na_9As_3S_2Se_2O_8 + 36H_2O$, durch Lösen von S, Se und As_2O_3 im Verhältnifs 2 : 2 : 1 in Natriumhydroxyd unter Kochen. Weifse, prismatische, sehr beständige Krystalle, deren Lösung mit verdünnter Säure einen rothen Niederschlag von Schwefel und Selen giebt, während sulf-

oxyarsenige Säure gelöst bleibt. — $Na_6 As_2 S_2 Se O_5 + 24 H_2O$. Krystalle dieser Zusammensetzung scheiden sich aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung aus. — $Na_6 As_2 S_5 Se_3 + 16 H_2O$, braungelbe Prismen, welche durch Kochen von Natriumdiselenosulfarsenat mit der 2 Mol. entsprechenden Menge NaSH erhalten werden. Bezüglich des Krystallwassergehaltes und der Löslichkeit ergaben sich folgende Regelmäſsigkeiten. Wenn in einem Arsenat oder Sulfarsenat 1 At. O oder S durch Se, resp. in einem Selenarsenat ein Se durch S substituirt ist, ändert sich der Gehalt an Krystallwasser nicht, dies ist aber der Fall, wenn 2 At. Sauerstoff resp. Schwefel durch Selen ersetzt werden. Der Krystallwassergehalt entspricht dann dem mittleren Werth der beiden Componenten. — Hinsichtlich der Löslichkeit gilt die Regel, daſs ein Arsenat um so löslicher ist, je gröſser das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist. *Bt.*

Gustav Melczer. Daten zur krystallographischen Kenntniſs der Selensulfarsenate[1]). — Die Angaben beziehen sich auf die von Messinger dargestellten und oben (vorsteh. Referat) erwähnten Verbindungen, über deren Eigenschaften noch anzuführen ist: $Na_6 As_2 S_7 Se + 16 H_2O$, *Natriumsemiselensulfarsenat* bildet prismatische Krystalle von monosymmetrischem Habitus, welche mit dem Natriumsulfarsenat, $Na_3 As O_4 + 8 H_2O$, von C. F. Rammelsberg untersucht, isomorph sind. Dasselbe trifft wahrscheinlich auch für das *Natriummonoselensulfarsenat*, $Na_3 As S_3 Se + 8 H_2O$, und das *Natriumdiselensulfarsenat*, $Na_3 As S_2 Se_2 + 9 H_2O$, zu. *Bt.*

R. F. Weinland u. K. Sommer. Ueber geschwefelte Arsenmolybdänate[2]). — Durch die Untersuchung von Gibbs[3]) ist über die Frage der Zusammensetzung theilweise geschwefelter Arsen- und Phosphormolybdänsäuren keine Entscheidung herbeigeführt worden. Die Verfasser haben deshalb die Umsetzungsproducte zwischen Molybdäntrisulfid mit Lösungen von Sulfarsenaten und Sulfoxyarsenaten einerseits und Arsenpentasulfid und Sulfo- resp. Sulfoxymolybdaten andererseits näher studirt. $Mo S_3$ wurde aus dem in der von Krüſs[4]) angegebenen Weise dargestellten Ammoniumsulfomolybdat durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. — I. *Völlig geschwefelte Salze.* Die Verbindung $As_2 S_5 . 2 Mo S_3 . 2 Na_2 S . 14 H_2O$, welche wahrscheinlich *Natriumpyrosulfarsensulfomolybdat*, $As_2 S_7 (Mo S_3)_2 Na_4 . 14 H_2O$, ist, scheidet sich in Gestalt feiner

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 29, 146—148. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 42—65. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 184. — [4]) Ann. Chem. 225, 29.

dunkelrother Nadeln aus der stark concentrirten Lösung, welche durch Lösen von etwas mehr als 1 Mol. MoS_3 in Natriumsulfarsenatlösung entsteht, aus. In reinerem Zustande wird es gewonnen, wenn zur Lösung von je 1 Mol. MoS_3 und Na_3AsS_4 1 Mol. Salicylsäure gegeben wird. Von dem Niederschlag, welcher hierbei entsteht, wird abfiltrirt, die Lösung mit Alkohol gefällt und das Product durch Lösen in heifsem Wasser und Abdunsten umkrystallisirt. Das Salz entsteht ebenfalls durch Wechselwirkung zwischen As_2S_5 und 2 Mol. Na_2MoS_4. Das glänzende, dunkel granatrothe, sechsseitig prismatische Krystalle von rhombischem Habitus bildende Salz erleidet an der Luft langsam Zersetzung und ist dann in Wasser nicht vollständig löslich. Durch verdünnte Mineralsäuren wird ein braunes Sulfid gefällt; verschiedene Metallsalze geben charakteristische Niederschläge. — Die analoge K-Verbindung, $As_2S_5 . 2MoS_3 . 2K_2S . 8H_2O$, wird auf dieselbe Weise gewonnen und hat ähnliche Eigenschaften wie das Na-Salz. — Die Ammoniumverbindung, $As_2S_5 . 2MoS_3 . 2(NH_4)_2S . 5H_2O$, ist wegen eintretenden Verlustes an Ammoniak schwer rein zu erhalten und zeigt auch bezüglich der Zusammensetzung bei einem complicirten Verfahren Abweichungen in dem erwähnten Sinne. Besondere Eigenschaften sind nicht angegeben. — Die Ba-Verbindung, $As_2S_5 . 2MoS_3 . 2BaS . 14H_2O$, aus 2 Mol. Baryumsulfomolybdat und 1 Mol. As_2S_5, bildet feine rothe Nadeln, welche jedoch wegen der gleichzeitigen Entstehung saurer Salze mit Zersetzungsproducten verunreinigt sind. Eine Untersuchung dieser letzteren, welche auch bei Darstellung der anderen Salze beobachtet wurden, führte zu keinen einheitlichen Verbindungen, wie auch die Darstellung von Sulfoarsensulfomolybdaten mit höherem Gehalt an MoS_3 nicht gelang. Durch Einwirkung von Säuren entstehen aus den Pyro- entsprechende *Metasulfarsensulfomolybdate*. Das Na-Salz, $AsS_3(MoS_3)Na . 6H_2O$, entsteht durch Zerreiben von 1 Mol. des Pyrosalzes und $1^1/_2$ Mol. Salicylsäure mit Wasser, Erwärmen auf 40 bis 50° und Fällen der entstehenden Lösung mit Alkohol. Die gereinigte Verbindung ist ein amorphes ziegelrothes Pulver. Das entsprechende K-Salz krystallisirt mit $4H_2O$. II. *Schwefel und Sauerstoff enthaltende Salze.* Verbindungen dieser Gruppe entstanden nur durch Einwirkung von As_2S_5 auf Sulfoxymolybdate, welche ihrerseits durch Kochen von Ammoniumsulfomolybdat mit Alkalien, durch Lösen von MoS_3 in Alkalien oder von Molybdänsäure in Sulfhydraten gewonnen wurden. Die Verbindung $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4 . 6H_2O$, welche wahrscheinlich *Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdat*, $As_2S_7(Mo_2S_3O_3)K_4 . 6H_2O$, ist, wird dargestellt

durch Lösen von 1 Mol. As_2S_5 in einer Lösung von 2 Mol. MoS_3 in 4 Mol. KOH, resp. 2 Mol. MoO_3 in 4 Mol. KSH. Aus der eingeengten Lösung scheiden sich verschiedene Salze und aus deren Mutterlauge die obige Verbindung, welche beim Umkrystallisiren in Gestalt gelber, feiner, sechsseitiger, glänzender Nadeln krystallisirt. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, HCl fällt aus der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag, Essigsäure giebt eine rothe, für diese Verbindungen charakteristische Färbung; mit verschiedenen Metallsalzen entstehen charakteristische Niederschläge. — Die Na-Verbindung krystallisirt mit $15 H_2O$. Das Mg-Salz, $As_2Mo_2S_{10}O_3Mg_2 . 16 H_2O$, bildet feine, gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das Ba-Salz, mit $12 H_2O$, ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die Verbindung, welche sich aus der durch Lösen von As_2S_5 in einer Lösung von MoO_3 in KSH entstehenden Flüssigkeit zuerst abscheidet, ist das *Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdat*, $AsS_3(MoO_2S)K . 2^1/_2 H_2O$. Dasselbe ist orangeroth gefärbt, ist besonders in heifsem Wasser löslich, erleidet aber beim Umkrystallisiren Zersetzung. HCl fällt einen rothgelben Niederschlag, NH_4-, Ba-, Sr- und Ca-Salze geben damit schwer lösliche Verbindungen. Das Na-Salz, mit $5 H_2O$, ist etwas leichter löslich. Ueber die Constitution der Pyroverbindungen sprechen die Verfasser die Vermuthung aus, dafs dieselben nach ihrem chemischen Verhalten als complexe Salze von der Formel: $S(As.S.SMe.SMoS_3Me)_2$, wo Me = K, Na oder NH_4, anzusehen sind. Für die durch Einwirkung von Salicylsäure daraus entstehenden Metaverbindungen halten die Verfasser die complexe Natur sichergestellt und schreiben denselben die der von Friedheim[1]) für die Arsenmolybdate aufgestellten Constitution entsprechende: $S_2As{-}S{-}MoS_2SMe$ zu. Die O- und S-haltigen Säuren formuliren die Verfasser so, dafs der Sauerstoff nur an Molybdän gebunden ist: $S.[As_2S_2(S.Me)_2.(S_2.Mo_2SO_3.SMe_2)]$ resp. $S_2As{-}S{-}MoO_2.SMe$. *Bt.*

Antimon.

P. H. Conradson. Nachweis von Arsen und Antimon für sich allein oder in Mischung[2]). — Wie bekannt, wird Silbernitratpapier sowohl durch Arsen, als auch durch Antimon- und Schwefelwasserstoff geschwärzt. Antimon kann man nun neben Arsen nachweisen, wenn man über das Gefäfs, in dem man Zink und

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 2, 314; 6, 27. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 518—519.

Schwefelsäure auf die Antimon und Arsen enthaltenden Stoffe reagiren läfst, einen Papierstreifen bringt, der erst mit zwei Tropfen Salpetersäure (1 : 20), dann mit zwei Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10) befeuchtet ist. Bei Anwesenheit von Antimon entsteht dann ein hellgelber bis orangegelber Fleck, während Arsenwasserstoff und Wasserstoff nicht auf das Papier einwirken. *Tr.*

William Dancer. A method of separating tin, arsenic and antimony[1]. — Die Methode stützt sich auf die bei Einwirkung von Kalkwasser auf die Metallsulfide eintretenden Reactionen. Zinnsulfid giebt mit Kalkwasser ein unlösliches krystallinisches Gemisch von gröfstentheils Calciumsulfat, etwas Calciumcarbonat und einer dritten Verbindung, deren Formel noch nicht feststeht, vielleicht Zinnsäure oder Metazinnsäure. Antimonsulfid löst sich in Kalkwasser, ebenso Arsensulfid, so dafs diese beiden Verbindungen sich in dem Filtrat finden. Zur quantitativen Trennung wird die Substanz, welche nicht mehr als 0,1 g Zinn enthalten soll, mit 1 g Kaliumcarbonat und 1 g Schwefel im Porcellantiegel aufgeschlossen, die Schmelze in heifsem Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung des Schwefeleisens filtrirt, das nicht mehr als 50 bis 60 ccm betragende Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, darauf mit Calciumcarbonat versetzt, um die Säure abzustumpfen, sodann 300 ccm frisch bereiteten Kalkwassers zugesetzt und vier bis fünf Minuten auf 80° erhitzt. Man filtrirt, überzeugt sich durch Zusatz von Kalkmilch zum ersten Filtrat, dafs dieselbe anfänglich genügend zugesetzt ist, wäscht den Niederschlag zweimal mit Kalkwasser durch Decantiren und dann mit heifsem Wasser aus, wobei von dem Niederschlag so wenig wie möglich auf das Filter gebracht wird. Das Filter wird mit gelbem Schwefelammonium befeuchtet und mit heifsem Wasser ausgewaschen; dazu giebt man noch 2 oder 3 ccm Schwefelammonium, füllt auf 400 ccm auf, kocht, fügt reinen Aetzkalk zu (etwa 1 g), bis kein Zinn mehr ausfällt; letzteres ist der Fall, wenn kein Ammoniak mehr entweicht. Darauf wird filtrirt, der Niederschlag getrocknet und geglüht, durch Kochen mit Salpetersäure der Kalk entfernt, wieder filtrirt, gut gewaschen und als Zinnsäure gewogen. Ist Arsen im Verhältnifs zum Zinn in gröfserer Menge vorhanden, so ist die Trennung von Zinn und Arsen nicht vollständig und mufs deshalb die Operation wiederholt werden. Das erste Filtrat von dem Zinnniederschlage, welches Arsen und Antimon enthält, wird bis auf 400 ccm eingedampft, mit 30 ccm Ammoniak vom spec. Gew.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 403—405.

0,880 versetzt, darauf Essigsäure tropfenweise zugegeben, bis sich ein bleibender rothgefärbter Niederschlag bildet; das Erhitzen wird fortgesetzt, bis sich das Antimonsulfid gut absetzt, kocht aber nicht zu lange, da das Antimonsulfid sonst zu fein vertheilt ist und so leicht durch das Filter geht. Darauf wird filtrirt; sollte das Antimonsulfid noch etwas Arsen einschliefsen, so wird der Niederschlag nochmals in Ammoniak und Kalkwasser gelöst, einige Tropfen Ammoniumsulfid zugegeben und darauf mit Essigsäure gekocht. Das Antimon wird durch Titration mit Jod in alkalischer Tartratlösung nach der Methode von J. Clark bestimmt. In dem Filtrat wird das Arsen durch Zusatz von concentrirter Salzsäure als Sulfid gefällt; nach längerem Stehen filtrirt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, gekocht, bis kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden ist, darauf mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, nun wieder gekocht, bis die Lösung klar ist, dann mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und in dieser Lösung das Arsen mit Jod titrirt. *Hf.*

O. Piloty u. A. Stock. Ueber eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon[1]). — Das Verfahren beruht auf dem Umstande, dafs aus einer siedenden, stark salzsauren Flüssigkeit das Arsen durch Schwefelwasserstoff vollständig verflüchtigt werden kann, es liegt das Metall nun in Form des Trioxyds oder von Pentaoxyd vor, während aus warmer, schwach salzsaurer Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff alles Arsen niederschlägt. Obiger Umstand kann zur Trennung des Arsens von allen anderen Metallen Verwendung finden, so auch von Antimon. Zu letzterem Zwecke koche man die stark salzsaure Flüssigkeit, leite Chlorwasserstoff ein und darauf Schwefelwasserstoff, wobei man schliefslich die Flüssigkeit rasch bis auf ein Volum von wenigen Cubikcentimetern abdestillirt. In der Vorlage, welche schwach salzsaures Wasser enthält, ist nun alles Arsen in Form von Sulfid enthalten. Dies wird nach dem Waschen in Arsensäure verwandelt, und dann aus schwach salzsaurer Lösung bei 70° das Arsen als Pentasulfid gefällt und solches nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Jenen Destillationsrückstand behandelt man nach dem Filtriren in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, wäscht und wägt das bei 105° getrocknete Antimontrisulfid. *Brt.*

H. Caufse. Bestimmung des Antimons auf volumetrischem Wege[2]). — Die neue Methode beruht darauf, dafs, wenn man

---

[1]) Ber. 30, 1649—1655. — [2]) Compt. rend. 125, 1100—1103.

antimonige Säure, frei oder gebunden, auf Jodsäure reagiren läfst, die letztere zerstört wird, indem Antimonsäure sich bildet, während eine dem Gewicht der zersetzten Jodsäure entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Der Zersetzungsvorgang erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$5\,Sb_2O_3 + 2\,J_2O_5 = 5\,Sb_2O_5 + 2\,J_2.$$

Nach dieser Gleichung entsprechen 508 Thle. Jod 1460 Thln. Sb_2O_3. Bezeichnet man mit P das Gewicht des gefundenen Jods, so ergiebt sich die Menge des Antimons bezw. des Antimonoxyds wie folgt:

$$Sb = P \times 2{,}40, \qquad Sb_2O_3 = P \times 2{,}874.$$

Als Lösungen verwendet Verfasser erstens eine Lösung von Jodsäure, die er erhält durch Lösen von 50 g dieser Säure in 250 ccm Wasser und Decantation der Lösung nach dem Stehen, um Baryumjodat, das oft in der käuflichen Jodsäure enthalten ist, zu trennen. Ferner ist eine $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, eine Jodkaliumlösung (1 : 5), sowie frische Stärkelösung nöthig. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in einen Apparat, wie ihn Mohr oder Fresenius zur Bestimmung des Jods verwenden, 0,50 bis 0,60 Antimonoxyd, fügt 20 bis 25 ccm Jodsäurelösung hinzu, beschickt das Absorptionsgefäfs mit 10 ccm Jodlösung und treibt schliefslich durch Erhitzen das Jod aus dem Kolben in die Vorlage. Sobald alles Jod übergetrieben, was man daran erkennt, dafs der Kolbeninhalt farblos ist, nimmt man den Apparat aus einander und titrirt das in der Vorlage gelöste Jod unter Zusatz von etwas Stärke und vorherigem Verdünnen der Lösung mittelst Natriumthiosulfat. Das beschriebene Verfahren läfst sich auch auf Antimon, sowie seine Verbindungen anwenden. In einem solchen Falle fällt man Antimonsulfür, behandelt dieses mit Salzsäure und schliefslich nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs mit Natriumcarbonat. Das Oxyd wird nach dem Waschen direct mit Jodsäure behandelt. Alle Säuren, die auf Jodsäure reagiren können, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc., müssen selbstredend vorher entfernt werden. *Tr.*

H. Baubigny. Ueber die Bestimmung des Antimons in Form von Peroxyd [1]). — Bunsen [2]) hatte zwar vorgeschlagen, das Antimon in Form des Hyperoxyds, Sb_2O_4, zu bestimmen, hat aber später [3]) das Verfahren als ungenau erklärt. Baubigny hat nun gefunden, dafs das Hyperoxyd nahe, aber unterhalb der Schmelztemperatur des Silbers beständig ist. *Brt.*

---

[1]) Compt. rend. 124, 499—502. — [2]) JB. f. 1858, S. 612. — [3]) JB. f. 1878, S. 1050.

H. Baubigny. Action des hautes temperatures sur le peroxyd d'antimoine [1]). — Der Verfasser hat in Fortsetzung früherer Versuche [2]) über die Grenzen des Beständigkeitsgebietes des Antimontetroxydes (Sb_2O_4) gefunden, dafs die Zersetzung in Sauerstoff und flüchtiges Trioxyd unterhalb der Schmelztemperatur des Silbers kaum bemerklich, wenig oberhalb derselben stärker und noch unterhalb der des Goldes vollständig ist. (Thatsächlich liegen die Verhältnisse so, dafs auch schon dann, wenn geringer Gewichtsverlust eintritt, die Reaction zu Ende geführt werden kann, allerdings entsprechend dem geringeren Dissociationsdrucke langsamer, falls das Product mit veränderlicher Concentration entfernt wird. Ref.) *Bt.*

V. Thomas [3]) untersuchte die *Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Antimontrichlorid.* — Die Messung der Dissociationsspannung des mit Stickstoffperoxyd beladenen Antimonchlorürs — bei höherer Temperatur absorbirt dasselbe mehr, als bei niedriger — ergab, dafs keine chemische Verbindung zwischen Antimonchlorür und Stickstoffperoxyd gebildet wird. — Beim Schmelzen von *Antimontribromid* in gasförmigem Stickstoffperoxyd verliert ersteres Brom, indem zugleich etwas Gas absorbirt wird und Antimonoxybromid entsteht. *Sm.*

Bertsch und Harmsen. Darstellung von Goldschwefel [D. R.-P. Nr. 94124] [4]). — Das Patent betrifft eine Verbesserung des Darstellungsverfahrens von Goldschwefel, welche darin besteht, bei der Zersetzung des Schlippe'schen Salzes durch Säuren eine dem Schwefel des entweichenden Schwefelwasserstoffs entsprechende Menge Antimonsäure zuzusetzen. Als geeignetes Verfahren hat sich das folgende erwiesen: 60 kg Antimon werden in einem Gemisch von 310 kg Salzsäure (21° B.) und 70,5 kg Salpetersäure (44° B.) gelöst, die Lösung wird in einem Bottich auf 10 hl verdünnt, und in die letztere wird eine Lösung von 400 kg Schlippe'schem Salz eingetragen. Schliefslich werden noch kleine Mengen des Salzes eingetragen, bis der entwickelte Schwefelwasserstoff nicht mehr absorbirt wird. *Bt.*

Pouget. Sur les sulfoantimonites de potassium [5]). — Aufser den bekannten Sulfantimoniten, $K_4Sb_2S_5$ und $K_2Sb_4S_7, 3H_2O$, hat der Verfasser das normale Salz K_3SbS_3 durch Lösen des Sulfids mit der entsprechenden Menge K_2S und Verdampfen der Lösung

---

[1]) Compt. rend. 124, 560—562. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. 123, I, 51. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 641. — [5]) Compt. rend. 124, 1445—1447.

unter Vermeidung des Luftzutrittes dargestellt. Das Salz scheidet sich in Gestalt kleiner weifser Krystalle ab, welche zerfliefslich sind und unter dem Einflufs der Luft Zersetzung erleiden. Das Metasulfantimonit, $KSbS_2$, krystallisirt aus einer Lösung von $Sb_2S_3 + 2K_2S$ beim Verdampfen unter Luftzutritt in Form kleiner rother, länglicher Octaëder, welche in kaltem Wasser nicht löslich sind und durch den Luftsauerstoff nicht verändert werden. Durch kochendes Wasser werden dieselben zerlegt. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Einengen das nach der Gleichung: $Sb_2S_5K_4 = KSbS_2 + K_3SbS_3$ entstehende normale Salz ab. *Bt.*

Vladimír Staněk. Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf einige Schwefelmetalle und über zwei neue Ammoniumsulfantimonite [1]). — Nach vierstündigem Erhitzen von 0,1 g der folgenden Schwefelmetalle mit 50 ccm Schwefelammonium auf 150 bis 200° unter Druck scheiden sich beim Abkühlen Tl_2S und Ag_2S in gut ausgebildeten Krystallen, CuS, CdS und ZnS in Gestalt krystallinischer Pulver ab. Durch Einwirkung von frischem Schwefelammonium auf Grauspiefsglanz entstehen gelbe Krystalle von Ammoniummetasulfantimonit, $NH_4SbS_2 . 2H_2O$, welche in Wasser unlöslich sind und bei 105° in die rothe, bei 200° beständige Verbindung $(NH_4)_2Sb_4S_7$ übergehen. Letztere entsteht auch durch Einwirkung von $(NH_4)_2S$ auf rothgelbes Schwefelantimon resp. auf gepulverten Grauspiefsglanz unter Druck bei 150°. *Bt.*

Vladimír Staněk. Ammoniumsulfantimonate und Sulfostannate [2]). — Aus einer Lösung von Ammoniumsulfantimonat, welche mit Alkohol überschichtet wird, krystallisiren gelbe Prismen, $(NH_4)_3SbS_4$, welche durch Waschen mit verdünntem Weingeist und Umkrystallisiren aus heifsem, weifsem Ammoniumsulfid als fast weifse, undurchsichtige Krystalle erhalten werden können. Wird eine gesättigte Lösung von Antimonpentasulfid in Schwefelammonium mit dem gleichen Volum des letzteren und mit Alkohol bis zum Eintritt einer Trübung versetzt und dann mit Alkohol überschichtet, so werden farblose Krystallfäden, $(NH_4)_3SbS_4 . 4H_2O$, erhalten. Zinntetrasulfid giebt bei analoger Behandlung perlmutterglänzende Nadeln der Zusammensetzung $(NH_4)_2SnS_3 . 5$ resp. $7H_2O$. Beim raschen Fällen scheiden sich gelbliche Schuppen mit $3H_2O$ ab. *Bt.*

---

[1]) Ref.: Chemikerzeit. 21, 218; Věstník král české společnosti náuk 1897, II. Kl., Nr. 20. — [2]) Ref.: Chemikerzeit. 21, 285; Věstník král české společnosti náuk 1897, II. Kl., Nr. 41, 1.

L. Prunier[1]) schrieb *über die Darstellung des Natriumsulfantimonates i. e. Schlippe'schen Salzes.* — Man schmilzt das Trisulfid mit einem Drittel seines Gewichtes an Schwefel und behandelt die gepulverte Schmelze mit einer kochenden Lösung von Schwefelnatrium, 1 : 7,5, unter Luftabschlufs. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten reichlich Krystalle des Salzes ab. *Sm.*

Hermann Sommerlad. Ueber einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege[2]). — Durch Erhitzen von Chlorsilber mit Antimon- und Arsentrisulfid in einer Retorte bei Ausschlufs von Luftsauerstoff unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt der Verbindung ist der Verfasser zu Stoffen gelangt, welche sich durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten als übereinstimmend mit den natürlich vorkommenden erwiesen. Es wurden die den Umsetzungsgleichungen entsprechenden Stoffmengen mit einem kleinen Ueberschufs von Sb_2S_3 resp. As_2S_3, welche sich in gewissem Betrage unverändert verflüchtigen, angewendet und auf diese Weise erhalten: Ag_3SbS_3, Dichte 5,760 (natürlicher Pyrargyrit hat die Dichte 5,75 bis 5,85), $AgSbS_2$, Dichte 5,200 (Mirargyrit 5,184 bis 5,4), Ag_3AsS_3, Dichte 5,49 (Proustit 5,5). *Bt.*

Pouget. Sur les sulfoantimonites d'argent[3]). — Silbernitrat giebt mit einer verdünnten Lösung von Sulfantimonit einen schwarzen amorphen Niederschlag der Zusammensetzung SbS_3Ag_3. Aus concentrirteren Lösungen fällt $AgNO_3$ zunächst eine schwarze Verbindung, welche in ein gelbes, krystallinisches Kaliumsilbersalz: KAg_2SbS_3, übergeht. Durch Schwefelalkalien wird dasselbe, unter Abscheidung von Schwefelsilber, durch Wasser besonders beim Erwärmen nach dem Schema: $3KAg_2SbS_3 = K_3SbS_3 + 2Ag_3SbS_3$ zerlegt. Hierbei scheidet sich das letztere in Gestalt röthlicher, schillernder Krystalle ab. Bei Verwendung eines Ueberschusses von Silbernitrat enthält der Niederschlag immer Schwefelsilber. *Bt.*

H. Traube[4]) berichtete *über die Doppelsalze des weinsauren Antimonoxyd-Bleies und -Baryums mit salpetersaurem Kalium.* — Die Doppelsalze krystallisiren aus Lösungen der ersteren Salze, die Salpeter im Ueberschufs enthalten. Das *weinsaure Antimonoxyd-Blei-Kaliumnitrat,* $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 . KNO_3$, ist das erste Beispiel für hexagonale Trapezoëdrie; $a : c = 1 : 3{,}59269$; beob-

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 3, 289—290. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 173—179. — [3]) Compt. rend. 124, 1518—1520. — [4]) Zeitschr. Kryst. [6] 26, 646.

achtete Formen: (10$\bar{1}$0), (0001), (10$\bar{1}$1). Das *weinsaure Antimonoxyd-Baryum-Kaliumnitrat*, $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 . KNO_3$, krystallisirt ebenfalls hexagonal trapezoëdrisch (hexagonal trapezoëdrisch-hemiëdrisch); $a : c = 1 : 3{,}02886$; beobachtete Formen: (10$\bar{1}$0), (0001), (10$\bar{1}$1), (20$\bar{2}$1), (50$\bar{5}$1). Beide Verbindungen sind *isomorph*; analysirt wurde $5 Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 . KNO_3 + 3 Pb(SbO)_2 (C_4H_4O_6)_2 . KNO_3$; beide optisch anomal. *Sm.*

Delacroix. Ueber Antimonsäuren und Antimoniate [1]). — Der Verfasser hat die Existenz zweier Antimonsäuren festgestellt und deren Eigenschaften näher studirt, über die Nachstehendes erwähnenswerth ist. *Pyroantimonsäure*: Aus $SbCl_5$ durch Eingiefsen in Wasser dargestellt, wird in Gestallt feiner Blättchen und dünner Fäden erhalten, wenn die Lösung des gereinigten Productes im Vacuum verdampft wird. Die Säure ist durch Mineralsäuren fällbar, die K- und Na-Salze sind löslich, im Ueberschufs von KOH resp. NaOH jedoch erheblich schwerer löslich. Beim Neutralisiren mit KOH unter Benutzung verschiedener Indicatoren zeigen sich dieselben Erscheinungen wie bei Phosphor- resp. Arsensäure. Wird Methylorange verwendet, so entsteht ein Salz, welches halb so viel K enthält, als wenn der Neutralitätspunkt auf Phenolphtaleïn bezogen wird. Letzteres Salz wurde isolirt durch Behandlung von Pyroantimonsäure mit überschüssigem KOH oder durch Umsetzung mit K-Acetat und soll die Zusammensetzung $Sb_2O_5(K_2O)_{1/2}$ haben. Aus der Lösung wird durch Kali und etwas Alkohol ein krystallinisches Salz der Orthoantimonsäure, $Sb_2O_5K_2O$, abgeschieden. Analog verhält sich das Ammoniumsalz. Die Lösung des Na-Salzes: $Sb_2O_5(Na_2O)_{1/2}$, wird sauer, indem sich das schwer lösliche Salz $Sb_2O_5Na_2O$ abscheidet. Die *Orthoantimonsäure* entsteht durch kurzes Erhitzen der Pyrosäure auf 100° oder scheidet sich bei längerem Stehen der wässerigen Lösung ab. Demgemäfs wird sie auch durch Säuren leichter gefällt. Beim Neutralisiren zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Methylorange zeigt den Neutralisationspunkt des ersten H-Atoms $[Sb_2O_5(K_2O)_{1/3}]$, Phenolphthaleïn den des zweiten an. Das Salz $Sb_2O_5(K_2O)_{2/3}$ ist schwerer löslich als das erwähnte neutrale Salz der Pyroantimonsäure. Die Lösung des analogen Na-Salzes soll nicht wieder sauer werden. *Bt.*

H. Goguel. Ein Beitrag zum Studium der auf nassem Wege dargestellten krystallisirten Arseniate und Antimoniate [2]). — Neben

[1]) Ref.: Chem. Centr. 68, II, 995—996; J. Pharm. Chim. [6] 6, 337—341. — [2]) Ref.: Ann. Phys. Bleibl. 21, 198.

Angaben über Darstellung und Analyse enthält die Abhandlung solche über das optische und krystallographische Verhalten nachstehender Verbindungen. I. Arseniate: $[AsO_3]_2Hg_2$ (hexagonal); $As_2O_7Cd_2$ (rhombisch); $As_2O_7[NiOH]_2H_2$ und $As_2O_7[CoOH]_2H_2$ (monoklin); $As_2O_7[ZnOH]_2H_2 + 7H_2O$ (triklin); $As_2O_7[U_2O_2OH]_2H_2 + 8H_2O$ (quadratisch); AsO_4Ag_3 (regulär, tetraëdrisch); $[AsO_4]_2[Hg_2]_3$ (rhombisch, pleochroitisch); AsO_4Al (monoklin); $[AsO_4]_2Cu_3$, $[AsO_4]_2Hg_3$, AsO_4PbH (rhombisch, pleochroitisch); AsO_4CaH, AsO_4SrH, AsO_4BaH (triklin, isomorph); $As_4O_{16}Zn_5H_2$ (triklin); $AsO_4RH + H_2O$ (R = Ca, Sr, Ba) (rhombisch, isomorph); $AsO_4R'H + H_2O$ (R' = Zn, Cu, Mn) (monoklin, isomorph). II. Antimoniate: $[SbO_4]_2RH_4 + 10H_2O$ (R = Co, Ni, Mg) (hexagonal oder nach den optischen Eigenschaften des Mg-Salzes pseudohexagonal). *Bt.*

L. A. Hallopeau. Sur les combinaisons antimoniotungstiques, et sur la séparation du tungstène et de l'antimoine[1]). — Der Verfasser berichtet über Versuche, welche ergeben haben, dafs Antimonsäure mit Wolframsäure eine zusammengesetzte Säure bildet, welche der Phosphor- und Arsenwolframsäure entspricht. Das Kaliumsalz, $2WO_3 . 3SbO_3K + 8H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen der Lösung, welche durch längeres Erhitzen von gefällter säurefreier Antimonsäure mit einer Lösung von $12WO_3 . 5K_2O . 11H_2O$ entsteht. Das Salz bildet traubenförmige, aus zahlreichen prismatischen Krystallen zusammengesetzte Massen, ist stark lichtbrechend, luftbeständig und verliert beim Erwärmen bis 100° $6H_2O$. Beim Schmelzen mit Natriumcarbonat entweicht Kohlensäure unter Bildung von Natriumwolframat und Trinatriumantimoniat. Nach Ausziehen mit kochendem Wasser bleibt ein krystallinisches Salz der Zusammensetzung: $NaSbO_3 + 3H_2O$. Durch Säuren wird die Antimonwolframsäure zersetzt unter Abscheidung gelber Wolframsäure, hingegen kann durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Salzsäure bei Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren eine Lösung erhalten werden, welche beim Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure als durchsichtige, glasige Masse hinterbleibt. Der Gang der Trennung von Wolfram und Antimon ist der folgende: Abscheiden des Mercurosalzes der Antimonwolframsäure, Erhitzen desselben, wobei ein Gemenge von Wolframsäure und dem Oxyd Sb_2O_4 hinterbleibt, Schmelzen mit etwa der 12fachen Gewichtsmenge Kaliumcyanid, Ausziehen mit Wasser und Sammeln des Antimons auf einem gewogenen Filter. Das in den Salzen enthaltene Alkalimetall wird

[1]) Bull. soc. chim. 17, 170—175.

als Sulfat gewogen; um auf etwa vorhandenes Antimon zu prüfen, resp. dieses zu bestimmen, ist es nothwendig, das Sulfat mit KCN zu schmelzen. *Bt.*

Wismuth. Vanadin. Niob. Tantal.

F. Dewar u. J. A. Fleming. Ueber den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Wismuth bei tiefen Temperaturen und in magnetischen Feldern[1]). — Verfasser constatiren die sehr merkwürdige Thatsache, dafs, während Wismuth aufserhalb eines magnetischen Feldes bei Abkühlung in flüssiger Luft an Widerstand abnimmt, so dafs derselbe gegen Null beim absoluten Nullpunkt convergirt, eine transversale Magnetisirung dieses Wismuths den Widerstand ungeheuer erhöht. Die Erhöhung durch die Magnetisirung ist um so gröfser, je tiefer die Temperatur ist, und je stärker das magnetische Feld, wie folgende Tabelle lehrt:

Temperatur	Aufserhalb des Feldes	Im Felde von		
		2450 C. G. S.	5500 C. G. S.	14 200 C. G. S.
+ 19°	116 200	123 000	132 000	187 000
— 79°	78 300	105 000	158 000	284 000
— 185°	41 000	186 000	419 000	1 740 000
— 203°	34 300	283 500	—	—

Der Widerstand kann also durch genügende Temperaturerniedrigung und Magnetisirung auf das Vielfache seines normalen Werthes gesteigert werden. Der Einflufs der Magnetisirung convergirt bei steigender Temperatur gegen Null. Diese Eigenschaft des Wismuths, die andere Metalle, z. B. Zn, Fe, Ni, nicht aufwiesen, steht in Beziehung zu der abnormen Gröfse des Hall-Effectes dieses Metalles. *Ab.*

V. Thomas[2]) schrieb über *Wismuthdichlorid.* — Die Einwirkung von Wasser verläuft nach der Gleichung: $3\,BiCl_2 + n\,H_2O = Bi + 2\,BiOCl + 4\,HCl + (n - 2)\,H_2O$, diejenige von Wärme entsprechend: $3\,BiCl_2 = 2\,BiCl_3 + Bi$, ebenso die von Stickstoffperoxyd, welches letztere das gebildete $BiCl_3$ in Wismuthoxychlorid, $BiOCl$, überführt. *Sm.*

V. Thomas[3]) berichtete auch über die *Einwirkung der Luft*

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 425. — [2]) Bull. soc. chim. [12] 15/16, 758. — [3]) Compt. rend. 122, 1060.

und des Stickstoffperoxydes auf einige Halogenverbindungen des Wismuths. — Leitet man über *Wismuthtribromid* einen Strom von Stickstoffperoxyd, so tritt schon bei gewöhnlicher, leichter aber bei etwas erhöhter Temperatur Schmelzen der Masse unter Entweichen von Brom ein. Es hinterbleibt schliefslich das weifse, krystalline *Wismuthoxybromid*, $BiOBr$. Selbst bei hoher Temperatur wird dasselbe von Stickstoffperoxyd nicht in Wismuthoxyd umgewandelt. Auch bei starkem Erhitzen des Oxybromides an der Luft enthält der Rückstand noch immer verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Brom. Es löst sich das Oxybromid leicht in Säuren und wird aus seiner salpetersauren Lösung beim Eindampfen wieder unverändert abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst nur schwierig, unter Bildung eines Gemenges der Sulfate, $Bi_2(SO_4)_3$ und $Bi_2O_3 . 2SO_3$. Beim Erhitzen an der Luft sublimirt das *Wismuthtribromid* fast gänzlich in Form schöner Kryställchen, doch erhält man meist einen Rückstand, der aus dem Oxybromid, $BiOBr$, besteht. — Stickstoffperoxyd führt *Wismuthtrijodid* über in *Wismuthoxyd*, Bi_2O_3, welches, bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, eine *weifse*, bei erhöhter Temperatur gewonnen, dagegen eine *gelbe* Farbe besitzt. Erwärmt man *Wismuthtrijodid* gelinde an der Luft, so bildet sich das *Oxyjodid*, $BiOJ$, bei starkem Erhitzen ebenfalls das *Oxyd*, Bi_2O_3 [1]). Letzteres wird auch erhalten bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf das Oxyjodid, $BiOJ$. — Stickstoffperoxyd verwandelt das *Wismuthdichlorid*, $BiCl_2$, vollständig in die glänzenden Lamellen des *Oxychlorides*, $BiOCl$. Beim Erhitzen des *Dichlorides*, $BiCl_2$, an der Luft sublimirt eine beträchtliche Menge *Trichlorid*, $BiCl_3$; der Rückstand ist $BiOCl$. *Sm.*

Th. B. Stillmann. Ueber die Löslichkeit von Wismuthsulfid in Natriumsulfid mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung kleiner Wismuthgehalte in Antifrictionslegirungen [2]). — Die bei Antifrictionslegirungen übliche Methode der Trennung von Blei, Kupfer und Wismuth von Antimon und Arsen durch Natriumsulfidlösung liefs im ungelösten Sulfid bei kleinen Wismuthmengen solches nicht nachweisen. Es beruht dies auf der nicht unerheblichen Löslichkeit von Bi_2S_3 in dem Natriumsulfid. 75 g einer Sulfidlösung von der Dichte 1,06 lösen so viel Bi_2S_3, als 0,031 g Bi_2O_3 entsprechen. Demnach können bei Anwendung von 1 g der Legirung 3 Proc. des Wismuths gelöst werden. *Mr.*

---

[1]) Vgl. Schneider, JB. f. 1860, S. 59; Berliner Akademie 1860, S. 59. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 687—688; Amer. Chem. Soc. J. 18, 683—684.

Stolba[1]) berichtete über das *Vorhandensein von Vanadiumverbindungen im Thon.* Die manchmal auf Ziegeln sich zeigenden salzigen Ausblühungen enthalten neben Natriumsulfat, sehr wenig Kaliumsulfat, geringen Mengen von Salzen des Calciums und Magnesiums, sowie Alkalichloriden auch *Natriumvanadat*, $Na_2O . 3V_2O_5$. Dieses von Seger und Stolba genauer untersuchte Phänomen weist darauf hin, dafs das anscheinend seltene Element *Vanadin* in den weit verbreiteten Thonen vorkommt[2]). Vanadin findet sich übrigens auch in den Limoniten, ferner in Rutil und Cerit. *Sm.*

W. Ellram. Ueber einige neue Reactionen von Vanadinsäure-, Molybdänsäure- und Rhodanverbindungen[3]). — Rhodankalium kann man mittelst Vanadinsäure oder deren Salzen noch in einer Verdünnung von 1:12000 an der intensiv blauen Färbung der Lösung nachweisen. Giebt man zu Rhodanlösung etwas Ammoniumvanadatpulver und einen Tropfen Schwefelsäure, so wird die Lösung gelb, bei 5 bis 15 Tropfen himmelblau. Im Speichel kann das Rhodan direct nachgewiesen werden, im Serum mufs man vorher erst die Eiweifskörper durch Zinksulfat abscheiden, ebenso in der Milch. Umgekehrt läfst sich aber auch Vanadinsäure in Lösungen von 1:5000 leicht mit Rhodan nachweisen. Molybdänsäure bezw. Salze geben mit Rhodan und Schwefelsäure eine gelbe, gelborange und blutrothe Färbung. Bei einer Verdünnung von 1:1000000 wird nach ca. einer Minute noch eine deutliche Rosafärbung wahrgenommen. Molybdänsäureverbindungen werden durch Zink und Schwefelsäure indigoblau, olivgrün, grasgrün und hellgrün gefärbt. Die Intensität hängt von der Concentration ab. Grenze der Empfindlichkeit 1:35000. *Tr.*

Philipp E. Browning u. Richard J. Goodman. Ueber die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin[4]). — Die Bestimmung der Vanadinsäure unter Anwendung von Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure ist folgende: Zu der Lösung des Vanadats, die Molybdän und Wolfram enthalten kann, wird für jedes $^1/_{10}$ g der zu untersuchenden Substanz annähernd 1 g der Säure hinzugefügt. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt — ausgenommen, wenn bei Gegenwart von Molybdänsäure zur

---

[1]) Chem. Centr. 68, I, 121; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 325—326. — [2]) Aehnlich verhält es sich mit den meisten sog. *seltenen Elementen*, die alle, wenn auch nur in spärlicher Menge vorkommend, allgemein auf der Erdoberfläche verbreitet zu sein scheinen; *F. W. S.* — [3]) Chemikerzeit. 20, Rep. 153—154; Sitzungsber. d. Naturforsch.-Ges. b. d. Univers. Jurjew (Dorpat) 1895, 11, 28. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 427—434.

Reduction Weinsäure verwendet wurde, in welchem Falle sie in der Kälte 15 bis 20 Stunden stehen gelassen wird. Zu der erkalteten Flüssigkeit werden für jedes Gramm der angewendeten Säure 5 g Kaliumbicarbonat und sodann ein kleiner Ueberschufs von Jodlösung hinzugefügt. Das Gemisch bleibt stehen, bis keine weitere Entfärbung des Jods mehr wahrnehmbar ist. Das überschüssige Jod wird mit arseniger Säure zerstört, Stärke hinzugefügt und mit Jod auf Blau zurücktitrirt. Die Gesammtjodmenge, vermindert um das der arsenigen Säure entsprechende Aequivalent, gestattet die Berechnung des ursprünglich vorhandenen Vanadins. *Hf.*

A. Piccini[1]) berichtete über *Vanadinalaune.* — Man schüttelt Ammoniummetavanadat (2 Thle.) mit Schwefelsäure (3 Thle.) und einer gesättigten Lösung von SO_2. Man kocht die überschüssige schweflige Säure aus, füllt zum ursprünglichen Volum auf und elektrolysirt, wobei die blaue Farbe der Lösung in Grün umschlägt. Beim Krystallisiren im Vacuum scheidet sich *Vanadinammoniumalaun*, $V_2O_3 . 3SO_3 . (NH_4)_2SO_4 . 24H_2O$, ab in rothvioletten Krystallen des regulären Systems (Dyakisdodekaëder), sehr ähnlich dem Chromalaun. Die Krystalle schmelzen bei 50° in ihrem Krystallwasser, werden bei 230° wasserfrei und dadurch in Wasser unlöslich; bei 300° tritt tiefergehende Zersetzung ein. Die Darstellung eines *Hydroxylaminalauns* scheitert an der oxydirenden Wirkung des Hydroxylamins auf Vanadiumsesquioxyd: $V_2O_3 + NH_3O = V_2O_4 + NH_3$. Von Vanadpentoxyd ausgehend erhält man analog *Vanadinrubidiumalaun*, $V_2O_3 . 3SO_3 . RbSO_4 . 24H_2O$, blauviolette, reguläre Krystalle, und *Vanadincäsiumalaun*, $V_2O_3 . 3SO_3 . Cs_2SO_4 . 24H_2O$, rothe, reguläre Krystalle von derselben Form. *Sm.*

A. Piccini. Sugli allumi di sesquiossido di vanadio[2]). — In Fortsetzung der früheren Arbeit hat der Verfasser analog der beim Cäsium- und Rubidiumalaun befolgten Methode die Vanadiumsesquioxyd-Thallo-, Kalium- und Natriumsulfate dargestellt. — $V_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24H_2O$ bildet violettgrünliche, monometrische, pyritoëdrisch-hemiëdrische Krystalle, welche in Wasser äufserst leicht löslich sind. Das entwässerte Salz ist gelblichgrün gefärbt. Die Trennung des Vanadins von den Alkalimetallen führte der Verfasser durch Fällen mit Baryumcarbonat aus. Durch Behandeln mit H_2SO_4 bleibt das Baryum zurück, Vanadiumsulfat, welches zum Theil oxydirt ist, wird mit schwefliger Säure

[1]) Chem. Centr. 67, I, 19; l'Orosi 18, 253—262; Gazz. chim. ital. 25, II, 451; Zeitschr. anorg. Chem. 11, 106—115. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 416—422; Zeitschr. anorg. Chem. 13, 441—446.

reducirt und nach dem Verjagen der letzteren durch $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ zu Vanadinsäure oxydirt. Die entsprechende Thalloverbindung bildet rothviolette Krystalle derselben Form, die Natriumverbindung violette Octaëder, welche nur schwer von Wasser zu befreien sind, da dieselben bei Zimmertemperatur etwas zerfließen. Die Dichtebestimmungen wurden im Pyknometer unter Benutzung von reinem Benzol ausgeführt und sind auf die Dichte des Wassers bei 4° bezogen.

	Dichte	Löslichkeit bei 4°	
		in 100 Thln. Lösung	in 100 Thln. Wasser
Vanadiumcäsiumalaun	2,033	0,462	0,464
Vanadiumrubidiumalaun	1,915	2,50	2,56
Vanadiumkaliumalaun	1,782	66,49	198,4
Vanadiumammoniumalaun	1,687	28,45	39,76
Vanadiumthalliumalaun	2,342	9,96	11,06

Der Verfasser hat ferner die Refractionsindices für verschiedene Lichtarten bestimmen lassen. *Bt.*

Mary Engle Pennington[1]) veröffentlichte eine Arbeit über *Derivate des Niobs und Tantals.* — Als Ausgangsmaterial diente ein *Columbit* von Wakefield, N. H., dessen Analyse nach der Methode des *Schmelzens mit primärem Kaliumsulfat* durchgeführt wurde:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ta_2O_5 .... }						
Nb_2O_5 .... }	78,61	79,04	79,00	77,96	78,70	70,04
TiO_2 .... }						
Fe_2O_3	12,30	13,83	13,62	13,58	—	5,22
FeO	—	—	—	—	—	6,42[2])
SnO_2 .... }	1,15	1,60	1,85	2,24	1,84	0,24
WoO_3 .... }						
U_3O_8	—	—	—	—	—	0,48
MnO	8,96	8,32	—	8,08	—	8,96
CaO	—	—	—	—	—	0,02
H_2O	—	—	—	—	—	1,22
	101,02	102,79		100,86		100,60

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 38. — [2]) Die Bestimmung des *Eisenoxyduls* wurde nach der Methode von Berzelius-Hermann ausgeführt, indem das

Schmelzen des fein pulverisirten Columbits mit *Natriumthiosulfat* blieb resultatlos, wogegen die *Zersetzung nach der Gibbs-Methode* — Erhitzen des mit Flufssäure durchfeuchteten Gemisches von Columbitpulver und seiner dreifachen Gewichtsmenge Fluorkalium bis zur Trockne und Schmelzen des scharf getrockneten Rückstandes über freier Flamme [1]) — noch besser vor sich geht als beim Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat und sich diese Methode besonders empfiehlt zur Herstellung gröfserer Mengen der reinen *Pentoxyde.* Das hierbei resultirende Gemisch von *Kaliumtantalfluorid*, $TaFl_5 . 2KFl$, mit *Nioboxyfluorid*, $NbOFl_3 . 2KFl . H_2O$, wird beim Kochen mit Wasser, vorausgesetzt, dafs nur wenig freie Flufssäure vorhanden ist, zerlegt unter Abscheidung der *Verbindung* $Ta_2O_5 . 2(TaFl_5 . 2KFl)$, während das Niobdoppelsalz so gut wie nicht angegriffen wird; der Niederschlag ist fast frei von Niob. Die schliefsliche *Trennung von Niob und Tantal mit Hülfe ihrer Kaliumdoppelfluoride* geschieht dann auf folgende Weise: Das Gemisch der *Oxyde* [2]) wird genau nach der Gibbs-Methode behandelt; die Schmelze löst sich in flufssäurehaltigem Wasser beinahe klar auf. Concentration der klaren Lösung liefert die langen, spitzen *Nadeln* des Kaliumtantalfluorids, $TaFl_5 . 2KFl$; die zweite Krystallisation besteht gewöhnlich auch noch aus reinem Tantalsalz; die weiteren [3]) Krystallisationen sind Gemenge, aus welchen durch mehrmaliges Umkrystallisiren die *Täfelchen* des Nioboxyfluorides, $NbOFl_3 . 2KFl . H_2O$, erhalten werden können [4]). — *Farben-* und *Reductionsreactionen.* Mit *Galläpfeltinctur* (Gallusgerbsäure) geben die Täfelchen des *Niobdoppelfluorides* einen *ziegelrothen* Niederschlag [5]). *Tantaldoppelfluorid* liefert mit Galläpfeltinctur eine *schwefelgelbe* Fällung, deren Farbe jedoch nach einiger Zeit in das Ziegelroth, wie es der Niobniederschlag besitzt,

---

fein gepulverte Mineral durch *Schmelzen mit Borax* aufgeschlossen wurde, u. s. f. Das *Erhitzen mit Schwefelsäure* (1 Thl. Säure, 2 Thle. Wasser) im geschlossenen Rohre auf 230°, welches gewöhnlich zu diesem Zweck angewendet wird, hatte bei dem *Columbit* nur unbefriedigende Resultate ergeben. — [1]) Anfangs nimmt die Schmelze eine *dunkelblaue*, zuletzt eine *röthlichviolette* Farbe an. — [2]) Die zuerst erhaltenen *Doppelfluoride* werden durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt und durch Kochen mit viel Wasser aus der Lösung des Rückstandes die *Oxyde*, Ta_2O_5, Nb_2O_5, eventuell auch TiO_2, abgeschieden. — [3]) Zunächst *lange Nadeln.* — [4]) Aus sehr concentrirter Lösung krystallisiren grofse, *dünne Blättchen*, welche wahrscheinlich aus saurem Kaliumfluorid, gemischt mit wenig Niobdoppelfluorid, bestehen. — [5]) Die *langen Nadeln* des Niobdoppelfluorides gaben einen hellrothen, die *dünnen Blättchen* sogar einen gelben Niederschlag mit Galläpfeltinctur; nach mehrstündigem Stehen nahmen aber die drei Niederschläge dieselbe dunkel ziegelrothe Farbe an.

sich umwandelt. Hingegen fällt das *Titandoppelfluorid* mit Galläpfeltinctur *strohgelb*, wobei eine wesentliche Aenderung der Farbe nicht eintritt [1]). Fügt man zur Lösung einer *Niob*verbindung einen Ueberschufs von *Rhodankalium*, dann einige Stückchen Zink und concentrirte Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine hell *goldbraune* Farbe an, die bei Anwesenheit von viel Niob fast roth erscheint; weder Tantal noch Titan zeigen die gleiche Reaction. *Hydroschweflige Säure*, SO_2H_2, frisch bereitet, färbt sich mit Titandoppelfluorid *orangegelb*, mit der Lösung des Oxydes *gelb*, ferner *nicht* mit Niobdoppelfluorid, es entsteht aber eine weifse Fällung; mit der Lösung des Oxydes bildet sich *schwach gelbliche* Färbung. Tantaldoppelfluorid verhält sich wie die entsprechende Niobverbindung; Tantaloxyd bleibt ebenfalls farblos. *Zink* und *Salzsäure* verändern das Tantaldoppelfluorid nicht; das Titandoppelfluorid färbt sich in zartem *Grün*; Niobdoppelfluorid erzeugt anfangs eine *dunkelblaue*, dann grünlichbraune, schliefslich dunkelbraune Färbung; häufig scheidet sich dabei ein brauner, nachher weifs werdender Niederschlag ab. Aufserdem lieferten die *Doppelfluoride* noch folgende *Reactionen auf nassem Wege:*

	$NbOFl_3 . 2KFl . H_2O$	$TaFl_5 . 2KFl$	$TiFl_4 . 2KFl$
Bleiacetat	Weifse Fällung	Weifse Fällung	Weifse Fällung
Mercurichlorid . .	Nach 24 Stunden schwache Fällung	—	—
Mercuronitrat . .	Gelbe Fällung	Gelblichgrüne Fällung	Gelblichgrüne Fällung
Kaliumchromat . .	Weifse Fällung, löslich in H_2O, theilweise löslich in CrO_4K_2	—	Fällung, löslich in H_2O
Kaliumbichromat .	—	Fällung nach einiger Zeit	—
Cyankalium . . .	Weifse Fällung beim Kochen	Weifse Fällung	Weifse Fällung
Ferrocyankalium .	Grünblaue Fällung beim Kochen	Gelbe Fällung beim Kochen	Fällung beim Kochen
Rhodankalium . .	Weifse Fällung	Weifse Fällung, löslich in der Kälte, beim Kochen wieder erscheinend	—

[1]) Für gewöhnlich erhält man mit *Titanverbindungen* und Galläpfeltinctur eine *bräunliche*, bald in *Orangeroth* übergehende Färbung.

	$NbOFl_3 . 2 KFl . H_2O$	$TaFl_5 . 2 KFl$	$TiFl_4 . 2 KFl$
Jodkalium	Weiſse, pulverige Fällung; Jod wird frei	Weiſse, pulverige Fällung	Keine Fällung, aber Jod wird frei
Natriumphosphat . .	—	Weiſse Fällung nach längerem Stehen	Weiſse Fällung
Silbernitrat	—	Weiſse Fällung nach längerem Stehen	—
Natriumbisulfit . . .	Weiſse Fällung	Weiſse Fällung	Weiſse Fällung
Natriumpyrophosphat	—	Schwache Trübung	Fällung
Unterphosphor. Säure	—	—	Fällung
Natriummetaphosphat	—	Schwache Trübung	—
Bromkalium	Weiſse Fällung	—	—

Verhalten der Doppelfluoride gegen den elektrischen Strom. Zur Lösung von *Kaliumnioboxyfluorid* setzte man etwas Natriumacetat, löste den gebildeten Niederschlag in Essigsäure und schickte durch diese Lösung fünf Stunden einen Strom von 1 Amp.; es bildet sich ein weiſser Niederschlag, der sich beim Unterbrechen des Stromes rasch wieder löst. Achtstündiges Elektrolysiren der wässerigen Lösung des Salzes mit dem gleichen Strom ergab einen *blauen* Niederschlag, der später einen Stich ins Graue annimmt und wahrscheinlich aus einem niederen Oxyhydrat des Niobs besteht. Beim Elektrolysiren einer wässerigen Lösung von *Natriumniobat* erhielt man einen weiſsen, flockigen Niederschlag. Ein Strom von 2 Amp. fällte aus der wässerigen Lösung des *Kaliumnioboxyfluorides* anfangs einen weiſsen Niederschlag, der sich ringförmig um die Anode *dunkelbraun* färbte; beim Unterbrechen des Stromes geht aber die braune Substanz *sofort* wieder in die weiſse über! *Kaliumtantalfluorid* und *Kaliumtitanfluorid* liefern bei einem Strom von 2 Amp. einen geringen Niederschlag. — Durch Erhitzen einer Mischung der Oxyde von Tantal, Niob, Titan und Silicium mit concentrirter Fluſssäure kann nur letzteres abgeschieden werden, indem bei starkem Glühen Tantal und Niob zusammen sich verflüchtigen [1]). — Auf dem Wege zur Herstellung

[1]) *Tantalpentoxyd*, welches *Niobpentoxyd* enthält, löst sich in Fluſssäure leichter als das reine Tantal- oder Nioboxyd. Stark geglühtes *Titandioxyd* ist schwer löslich in Fluſssäure — auf die Löslichkeit von Tantal- oder Niob-

der Rubidiumdoppelfluoride wurde auch zum ersten Male das *Rubidiumfluorid*, RbFl, dargestellt, und zwar durch Umsetzung von Jodrubidium mit feuchtem Silberoxyd [1]) und Sättigen des resultirenden Rubidiumhydroxydes mit Flufssäure. Analog erhielt man das *Cäsiumfluorid* aus Chlorcäsium; letzteres ist sehr hygroskopisch und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Aus einer Lösung von Nioboxyd in Flufssäure, versetzt mit der berechneten Menge Rubidiumfluorid, krystallisirt *Rubidiumniobfluorid*, $NbFl_5 . 2RbFl$, sehr leicht löslich in Wasser und in stark verdünnter Flufssäure, unlöslich in Alkohol. *Rubidiumtantalfluorid*, $TaFl_5 . 2RbFl$, in gleicher Weise dargestellt, bildet weifse, durch kochendes Wasser zersetzbare Nädelchen [2]). *Rubidiumtitanfluorid*, $TiFl_4 . 2RbFl$, wird analog dem Niobdoppelsalz in Form mikroskopischer Nädelchen erhalten. Auf Zusatz von Fluorcäsium zu einer Lösung von Tantaloxyd in Flufssäure scheiden sich schöne weifse Nädelchen des *Cäsiumtantalfluorides*, $TaFl_5 . 15CsFl$, ab, welche ziemlich schwer löslich sind in Wasser und, im Gegensatz zu der entsprechenden Kalium- resp. Rubidiumverbindung, aus Wasser allein *ohne* Zersetzung umkrystallisirt werden können. Das *Cäsiumniobfluorid*, $NbFl_5 . 7CsFl$, wird ähnlich wie das Tantaldoppelsalz gewonnen; es löst sich sehr leicht in stark verdünnter Flufssäure und in Wasser, aus dem es in Nadeln krystallisirt; kochendes Wasser zersetzt das Salz nicht. *Cäsiumtitanfluorid*, $TiFl_4 . 4CsFl$, fällt als glänzende Kryställchen auf Zusatz von Fluorcäsium zu einer ziemlich concentrirten Lösung von Titanoxyd in Flufssäure [3]). Es ist leichter löslich als die analoge Tantalverbindung und durch Wasser ebenfalls nicht zersetzbar. — Erhitzen von *Niob-* resp. *Tantalpentoxyd* mit *Phosphorpentachlorid* in evacuirten Einschmelzröhren führt zur Bildung von

pentoxyd in Flufssäure hat jedoch das Glühen *keinen* Einflufs —, aber titanhaltiges Nioboxyd geht mit Flufssäure leicht in Lösung. — [1]) Die verhältnifsmäfsig grofse *Löslichkeit* von *Silberoxyd* in *Rubidium-* resp. *Cäsiumhydroxyd* macht es nothwendig, das Filtrat von Halogensilber mehrmals zur Trockne zu verdampfen und den Trockenrückstand mit möglichst wenig Wasser aufzunehmen, um alles Silber abzuscheiden. — [2]) Bei der Darstellung des Doppelsalzes mufs daher ein Ueberschufs von Flufssäure angewandt werden. — [3]) Das *Titandoppelsalz* folgt also dem Gesetz von Remsen, während dies bei den anderen *Cäsiumdoppelfluoriden* nicht der Fall ist; vgl. auch Wells, JB. f. 1896, S. 489. Merkwürdiger Weise entspricht das Verhältnifs von Fluorcäsium zu Titan-, Niob-, Tantalfluorid ungefähr dem Verhältnifs der Atomgewichte jener Elemente. Zur Trennung derselben lassen sich aber, wegen zu kleiner Differenz in der Löslichkeit, diese Rubidium- und Cäsiumdoppelfluoride nicht verwenden.

Niob- und Tantalpentachlorid neben Phosphoroxychlorid. — Zwei Versuche zur Herstellung der Metalle aus den Niob- und Tantalverbindungen ergaben kein positives Resultat. *Sm.*

M. Delafontaine and C. E. Linebarger. On the reaction between carbon tetrachloride and the oxydes of Niobium and Tantalum [1]. — Schon Demarçay [2] hatte beobachtet, dafs der Dampf von Tetrachlorkohlenstoff beim Leiten über die Oxyde von Niob und Tantal unter Rothgluth die Bildung von Chloriden veranlafst. Diese Angabe wird durch folgende Versuche ergänzt. Erhitzt man Niobpentoxyd bei 300 bis 400° mit Tetrachlorkohlenstoff, so entsteht nur eine geringe Menge Niobpentachlorid und hauptsächlich Nioboxychlorid. Die Reaction verläuft also wesentlich im Sinne der Gleichung: $3\,CCl_4 + Nb_2O_5 = 2\,NbOCl_3 + 3\,COCl_2$. Enthält die Substanz nur die geringste Spur Wolframsäure, so entsteht bei dieser Operation ein orangegefärbtes Sublimat, das flüchtiger als Niobpentachlorid ist und wahrscheinlich Wolframoxytetrachlorid darstellt. Beim Ueberleiten von Kohlenstofftetrachlorid über Tantalsäure geht keine Reaction vor sich, selbst wenn man bis zur Schmelztemperatur des Glases erhitzt. Wenn die Substanz Verunreinigungen von Niob enthält, so werden diese hierbei als gelbe, flüchtige Chloride abgegeben, was wahrscheinlich eine Trennungsmethode von Niob und Tantal ergeben wird. — Interessant ist die Neigung des Niobs, nicht als Element, sondern als Radical Niobyl, NbO, in Verbindungen einzutreten, wobei die Analogie mit Vanadium deutlich hervortritt. *Hz.*

Kohlenstoff.

Alexander Scott. Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs [3]. — Wenn Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt wird, findet eine Volumvermehrung der Kalilauge statt, wodurch eine Verdrängung von Luft aus dem gewogenen Apparate bewirkt wird. Die Gewichtszunahme durch das aufgenommene Kohlendioxyd wird durch die Gewichtsabnahme in Folge der Luftverdrängung verringert. Diese Fehlerquelle ist von Dumas und von Stas bei ihren Versuchen, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen, unterschätzt worden. Der Verfasser fand bei directer Bestimmung und bei Berechnung der Expansion nach den Tabellen des specifischen Gewichtes, dafs jedes Gramm Kohlendioxyd das Flüssigkeits-

[1] Amer. Chem. Soc. J. 18, 532—536. — [2] JB. f. 1887, S. 380. — [3] Chem. Soc. J. 71, 550—564.

volumen um 0,57 ccm vermehrt und dadurch eine Verdrängung von 0,684 mg Luft bewirkt. Trägt man die sich hieraus ergebenden Correctionen ein, so ergiebt sich als Mittelwerth aus den Atomgewichtsbestimmungen von Dumas und Stas, Erdmann und Marchand, Roscoe, Friedel und van der Plaats, bezogen auf O = 16, 12,0008 als Atomgewicht des Kohlenstoffs. Das Mittel der nicht corrigirten Versuchszahlen ergiebt den Werth 12,0048. In den angeführten Versuchen war die Atomgewichtsbestimmung durch Verbrennung gewogener Mengen Diamant, Graphit oder Zuckerkohle und Wägung des entstandenen Kohlendioxyds nach der Absorption bewirkt worden. Eine zweite von Stas angewandte Methode der Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs besteht in der Verbrennung von Kohlenoxyd durch heifses Kupferoxyd, Ermittelung des Gewichtsverlustes des Kupferoxyds und Wägung der entstandenen Kohlensäure. Stas fand, dafs bei der Verbrennung des Kohlenoxyds auch eine kleine Menge Wasser aus dem Kupferoxydrohr entwich. Er nahm an, dafs das Wasser vollständig als solches im Kupferoxyd vorhanden war. Der Verfasser hat aber ermittelt, dafs so grofse Mengen Wasser in dem nach den Vorschriften von Stas dargestellten Kupferoxyd nicht vorhanden sind. Während 3,6 Liter Luft aus dem glühenden Kupferoxyd nur 0,3 mg Wasser entzogen, gaben 4 Liter Kohlenoxyd, welches ebenso wie das von Stas benutzte Gas aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickelt worden war und in denselben Apparaten getrocknet wurde wie die Luft, 1,3 mg Wasser. Das Kohlenoxyd, welches Stas benutzte, enthielt also Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff. — Eine weitere Fehlerquelle liegt darin, dafs das aus Kupfernitrat dargestellte Kupferoxyd occludirte Gase enthält, die bei der Reduction des Kupferoxyds entweichen und dadurch einen Gewichtsverlust bewirken. Der Verfasser hat das nach den Vorschriften von Stas dargestellte Kupferoxyd in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst und die aus Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure bestehenden Gase, die dabei entweichen, gemessen. 10 g Kupferoxyd enthalten 0,21 bis 0,79 ccm Stickstoff, 0,01 bis 0,26 ccm Sauerstoff und 0,02 bis 2,91 ccm Kohlensäure. Die Correction ist nur für den Stickstoff zu machen, wovon 1 g Kupferoxyd im Mittel 0,007 Proc. enthält, nicht 0,088 Proc., wie es nach den Angaben von Richards der Fall wäre. Werden die Angaben von Stas für den occludirten Stickstoff corrigirt, so ergiebt sich 12,050 als Atomgewicht des Kohlenstoffs. Weitere Bestimmungen sind noch nöthig, um das Atomgewicht des Kohlenstoffs endgültig zu bestimmen. *Bdl.*

L. Cellier[1]) unternahm eine vergleichende Untersuchung des *Leitungsvermögens der Kohle für Wärme und Elektricität.* — Bezüglich der zur Bestimmung des Wärmeleitungscoëfficienten benutzten Methode mufs auf das Original verwiesen werden; das elektrische Leitungsvermögen wurde aus dem mittelst der Wheatstone'schen Brücke ermittelten Widerstande abgeleitet. Zu den Messungen wurden dieselben Stücke vier verschiedener Kohlensorten verwendet. Während bei den Metallen das Verhältnifs beider Leitungsvermögen nach Weber eine lineare Function mit constanten Coëfficienten der specifischen Wärme der Volumeneinheit ist, zeigte sich, dafs eine solche Beziehung nicht für die Kohle existirt, vielmehr an die metallische Natur der Substanzen gebunden zu sein scheint. Während der Quotient aus dem Wärmeleitungsvermögen bei den Metallen fast constant ist und nur zwischen $0{,}07 \,.\, 10^6$ und $0{,}12 \,.\, 10^6$ schwankt, beträgt er für Bogenlicht- und Retortenkohle $1{,}84 \,.\, 10^6$ bis $2{,}51 \,.\, 10^6$, für Graphit dagegen $53{,}72 \,.\, 10^6$. *Wy.*

O. Fritzsche. Bestimmung von Rufs in Schornsteingasen[2]). — Ein an einem Ende verjüngtes Glasrohr wird in dem weiteren Theile mit 2 g ganz weifser, lockerer, flockiger Cellulose (wie solche zur Herstellung von Schiefsbaumwolle verwandt wird) gefüllt. Durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbindet man es mit einem ebenso weiten Glasrohre, dessen Länge so zu bemessen ist, dafs es ein Stück in das Innere des Schornsteins hineinragt, wenn es durch ein Loch in dessen Wand eingeführt wird. Das verjüngte Ende des Röhrchens wird mit einem Schlauche an einen Aspirator angeschlossen, der die Menge der angesaugten Luft zu messen erlaubt. Ist der Apparat zusammengestellt, so setzt man den Aspirator in Thätigkeit und saugt 10 bis 12 Liter Abgas durch die Cellulose. Das Volumen der Rohrleitung, die ja mit Luft gefüllt war, als der Versuch begann, kann man bei der Berechnung der Ergebnisse von dem der Abgase in Abzug bringen. Nach Beendigung des Versuches nimmt man die Röhren an der Gummiverbindung aus einander, hebt mit einer Pincette die oberste schwarze Celluloseschicht aus dem Rohre und bringt sie in eine weithalsige Stöpselflasche von rund 300 ccm Inhalt. Mit der nur wenig gefärbten übrigen Cellulose wischt man beide Röhren unter Zuhülfenahme eines Wischstockes gut aus, so dafs der gesammte Rufs in die Cellulose kommt, bringt sie ebenfalls in die Stöpselflasche, giefst 200 ccm Wasser darauf und schüttelt

[1]) Ann. Phys. 61, 511—526. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 640—641; Thonind.-Zeitg. 21, 861.

einige Minuten kräftig durch, so dafs man einen gleichmäfsig grau gefärbten Brei erhält. Um aus der Färbung dieses Breies die darin enthaltene Rufsmenge beurtheilen zu können, giefst man ihn in ein 40 bis 50 mm weites Probirrohr mit rundem Boden und vergleicht die Farbe mit den Färbungen einer Scala. Diese Scala wird erhalten, indem man in verschiedenen Flaschen je 2 g Cellulose mit 5, 10, 15, 20, 25 und 30 mg Rufs vermischt, 200 ccm Wasser zugiebt, gut durchschüttelt und die Färbung des erhaltenen Breies mit der Färbung von Papierabschnitten vergleicht, die man durch Tuschen verschieden abgetönt hat; die so für einen bestimmten Rufsgehalt festgelegten gefärbten Papierscheiben benutzt man bei den Untersuchungen als Vergleichsfärbung. *Hf.*

J. G. Heid. Schnelle und praktische Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen [1]). — Der beim Lösen des letzteren in Kupferammoniumchlorid hinterbleibende Rückstand wird auf Asbest gesammelt, gewaschen, mit dem Asbest in einem Rose'schen Tiegel bei 120° getrocknet und nun das Ganze gewogen. Darauf verbrennt man den Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und wägt abermals. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Gesammtkohlenstoffe. Um den Graphit zu bestimmen, löse man das Eisen in verdünnter Salzsäure und verfahre im Uebrigen wie oben. (Vergleiche auch das Capitel „Eisen“.) *Brt.*

Knublauch. Ueber Stickstoff und Stickstoffproducte der Kohle [2]). — Die Menge des Stickstoffs der Kohle, welcher bei der trockenen Destillation in verwerthbarer Form erhalten wird, ist sehr gering. So gewinnt man z. B. in Köln aus 1000 kg Kohle 9,6 bis 10 kg Ammoniumsulfat, während der Stickstoffgehalt der Kohle die sieben- bis achtfache Menge möglich erscheinen läfst. Der gröfsere Theil des nicht als Ammoniak erhaltenen Stickstoffs verbleibt in der Koke, während kleine Mengen Basen des Theers oder Cyan bilden, resp. als freier Stickstoff mit dem Gase entweichen. Die Ausbeute von Ammoniak ist von der Natur der Kohle abhängig und kann bei Verwendung stickstoffärmerer Kohle erheblich gröfser sein als bei Benutzung einer stickstoffreicheren Sorte. *Th.*

Knublauch. Ueber Stickstoff und Stickstoffproducte der Kohle [3]). — Aus dieser Abhandlung mag angeführt werden, dafs beim Gasanstaltsbetriebe mit westfälischen Kohlen der Stickstoff

---

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 34; Eng. and Min. J. 63, 64. — [2]) J. f. Gasbel. 38, 753—757; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 182—183. — [3]) J. f. Gasbel. 38, 769—773; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 183.

der Kohle sich folgendermafsen vertheilt: In der Koke bleiben ca. 50 Proc., im Gase findet man ca. 30 Proc., in Ammoniak gehen über 12 bis 14 Proc. (entsprechend 10,4 kg Ammoniumsulfat auf 1000 kg Kohle), fast 2 Proc. bilden Blausäure (entsprechend 1,4 kg Ferrocyankalium auf 1000 kg Kohle), in den Stickstoffbasen des Theers finden sich ca. $1^1/_3$ Proc. *Th.*

W. Borchers[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Kenntnifs der für die Krystallisation des Kohlenstoffs günstigen Bedingungen.* — Aus den Arbeiten von Moissan u. Moyat ergaben sich folgende Arbeitsbedingungen: 1. Unter hohem Druck krystallisirt der Kohlenstoff aus seinen Lösungen in Metallen; 2. krystallisirter Kohlenstoff kann (unter Druck wenigstens) Temperaturen vertragen, die oberhalb des Erstarrungspunktes stark gekohlten Eisens liegen; 3. durch hohen Druck läfst sich die Löslichkeit des Kohlenstoffs im geschmolzenen Eisen steigern und damit auch die Gröfse der während des Erkaltens der Lösung sich bildenden Krystalle. Er beobachtete selbst, dafs dünne, als Erhitzungswiderstände zwischen dicken Kohlenelektroden eingeklemmte Kohlestäbchen beim Stromdurchgange verbogen, zuweilen sogar zerrissen wurden, also eine Lockerung ihres Gefüges erfuhren. Die zum Eintritt dieser Erscheinung nothwendige Stromdichte resp. Temperatur war um so geringer, je aschenreicher die Stäbe waren; um so härter und krystallinischer wurden aber auch die Stäbe nach dem Abkühlen. Ferner ergab sich, dafs alle zur Bildung von Carbiden befähigten Stoffe die Krystallisation des Kohlenstoffs zu fördern im Stande sind; das Gleiche scheint auch für die gas- oder dampfförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zu gelten. Hieraus ergiebt sich als neuer Weg zur Krystallisation des Kohlenstoffs die Erhitzung desselben in Gegenwart sehr geringer Mengen der obigen Substanzen. Der Entwurf eines hierzu dienlichen Apparates wird beschrieben. *Wy.*

Leon Franck u. Ettinger. Die Diamanten des Stahls[2]). — Verfasser haben untersucht, ob Stahl Diamanten enthält. Zu diesem Zwecke haben sie die verschiedensten Stahlsorten gewissen Operationen unterworfen, die von Moissan wiederholt angegeben sind (Behandeln mit Salpetersäure, Flufssäure, Schwefelsäure etc.). Aus ungehämmertem Stahl isolirten sie ein Eisencarbid, FeC_4, ein oktaëdrisches Eisencarburet, Fe_3C_2 (?), und verschiedene Kohlen-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 393—398. — [2]) Stahl u. Eisen 16, 585—588; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 573.

stoffmodificationen, unter welchen sich mikroskopisch kleine, schön ausgebildete Oktaëder befanden, die in Methylenjodid untersanken und beim Verbrennen sehr wenig Asche hinterliefsen, mithin als Diamant anzusprechen sind. Aus gewalztem Stahl wurde Diamant nur in geringer Menge und nur in Bruchstücken mit deutlich erkennbarer Diamantstructur isolirt. Zum Schlufs geben Verfasser noch Abbildungen von den bis jetzt erhaltenen gröfsten Diamanten, die aus einem Hochofenprocesse gewonnen wurden. *Tr.*

L. Franck. Die Diamanten des Eisens und des Stahls [1]). — Um die Diamanten im metallischen Eisen zu isoliren, wurden etwa 300 bis 500 g Metallstücke in concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst. Nach Verdünnung und Abdecantiren vom Rückstande und Auswaschen bis zum Ausbleiben der Eisenreaction wird der Rückstand in der Platinschale mit Flufssäure zum Sieden erhitzt, um die Silicate in Lösung zu bringen. Etwaige Fluorverbindungen werden durch Kochen mit H_2SO_4 beseitigt. Der amorphe Kohlenstoff wird darauf durch längeres Kochen mit conc. HNO_3 beseitigt und darauf der Graphit und Kohlenstoffsilicium durch tagelanges Kochen mit chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure zerstört. Wenn aller Graphit in Oxyd übergeführt ist, wird ausgewaschen, nochmals mit Flufssäure und dann mit Schwefelsäure gekocht. Der jetzt wieder ausgewaschene Rückstand wird mit Methylenjodid geschüttelt. In dem auf diese Weise erhaltenen Rückstande läfst sich mit Mikroskop und Polarisator die Anwesenheit von Diamanten erkennen. *Fg.*

A. Majorana [2]) berichtete über die *Darstellung des Diamanten*; indem er von der Ansicht Moissan's ausgeht, dafs der Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen erweicht und dann durch einen grofsen Druck eine höhere Dichte erhalten kann, wobei er in Diamant übergeht, construirte er einen Apparat, in welchem es gelang, Partikeln zu erhalten, welche sich sowohl durch ihre Härte, als durch specifisches Gewicht, krystallinische Structur und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren als mit Diamant identisch erwiesen. Der Apparat ist in der Originalabhandlung abgebildet und näher beschrieben. *Cr.*

William Crookes. On the effect of molecular bombardement on the diamond [3]). — Diamanten phosphoresciren sehr schön, wenn man auf sie im Vacuum Inductionsströme einwirken läfst. Sie überziehen sich dabei oft mit einer schwarzen Schicht, welche

[1]) Stahl u. Eisen 17, 1063—1069; Ref.: Chem. Centr. 69, I, 235. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, II, 141—147. — [3]) Chem. News 74, 39.

nicht durch Oxydationsmittel, welche auf amorphen Kohlenstoff einwirken, reducirt werden kann. Durch Digeriren mit Kaliumchlorat und Salpetersäure wird sie aber entfernt. Sie besteht also aus Graphit, welcher dadurch entsteht, dafs sich die Oberfläche des Diamanten, wie die von Silber ja auch, in der Crookesschen Röhre erhitzt. Bei jahrelangem Liegen werden die geschwärzten Diamanten wieder hell, was der Verfasser der Einwirkung der Schwingungen der in Ueberzahl vorhandenen Diamantmoleküle auf die dünne Graphitschicht zuschreibt. *v. Lb.*

Henri Moissan. Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes[1]). — Ueber die Umwandlung von Diamant in Graphit in der Crookes'schen Röhre. Crookes hat gezeigt, dafs in seinen Röhren Diamanten ihren Glanz verlieren und sich mit einem schwarzen Beschlage bedecken. Dieser erwies sich als Graphit. Sein Entstehen beweist, dafs in der Röhre sehr hohe Temperaturen herrschen. Crookes hat denn auch schon früher gezeigt, dafs in seinen Röhren sich Platin-Iridium schmelzen läfst. Zur Umwandlung des Diamanten in Graphit ist aber noch höhere Temperatur erforderlich, als zum Schmelzen von Platin-Iridium. Der entstandene Graphit ist sehr beständig; es ist bekannt, dafs der Widerstand von Graphit gegen Reagentien wächst mit der Temperatur, bei der er entstanden ist. Zur Umwandlung von Diamant in Graphit ist sonst eine Temperatur von über 2000° erforderlich. Der in der Crookes'schen Röhre entstandene Graphit erinnert in seinem Verhalten an den im elektrischen Lichtbogen — also bei einer Temperatur von 3600° — entstehenden. *Cn.*

E. G. Acheson[2]) will die *künstliche Darstellung von Graphit* dadurch erleichtern, dafs er dem kohlenstoffhaltigen Materiale Oxyde oder Silicate beimengt, die intermediär ein Carbid bilden, das bei erhöhter Temperatur wieder dissociirt. Der Kern der Beschickung besteht aus grobkörnigem Koks. Ist er bei 0,1 m Durchmesser 2,13 m lang, so gebraucht man im Anfange des Processes einen Strom von 50 Amp. und 650 Volt, später einen von 1000 Amp. und 100 Volt. *Ps.*

E. Weinschenk. Ueber den Graphitkohlenstoff und die gegenseitigen Beziehungen zwischen Graphit, Graphitit und Graphitoid[3]). — Der Verfasser sucht den Nachweis zu führen, dafs die Unterscheidung verschiedener Graphitmodificationen keine

[1]) Compt. rend. 124, I, 653—655. — [2]) Amer. Pat. Nr. 568323 vom 29. Sept. 1896; Zeitschr. Elektrochem. 3, 250—251. — [3]) Zeitschr. Kryst. 28, 291—304.

Berechtigung habe, dafs vielmehr die bisher als Graphit, Graphitit und Graphitoid aufgeführten natürlichen Vorkommnisse, ebenso wie die entsprechenden künstlichen Producte der Hochöfen, der elektrischen Bogenlampe und endlich diejenigen, welche beim Eindampfen der — Cyanverbindungen enthaltenden — Mutterlaugenrückstände der Sodafabrikation entstehen, insgesammt eine und dieselbe Modification des Kohlenstoffs darstellen und daher auch alle schlechtweg als Graphit bezeichnet werden müssen. Graphit und Graphitit wurden so unterschieden, dafs ersterer die sogenannte Graphitreaction gab, d. h. nach Erwärmen mit stark oxydirenden Substanzen (rauchender Salpetersäure) sich plötzlich stark aufblähte, was bei Graphitit ausblieb. Es liefs sich zeigen, dafs hier nur eine verschieden compacte Beschaffenheit des Materials den Unterschied im Verhalten bedingte. Graphitoid endlich sollte amorph sein; Verfasser konnte zeigen, dafs auch dieses Material ein äufserst fein krystallines Aggregat von Blättchen ist. Ein charakteristisches Merkmal des Graphitkohlenstoffs liegt in der Eigenschaft, durch Oxydation in die Graphitsäure überzugehen, welche bis jetzt weder aus anderen Modificationen des Kohlenstoffs, noch auch aus Kohlenstoffverbindungen erhalten wurde, und die jedenfalls eine der Molekularstructur des Graphits äufserst nahestehende Constitution besitzt. *Cn.*

Giulio Tolomei. Beitrag zur Geschichte des Kohlenstoffs [1]. — Desmond Fitzgerald hat bei der Untersuchung von Kohlenfäden aus Glühlampen gefunden, dafs der Kohlenstoff derselben nicht von Schwefelsäure nach der Gleichung $2 H_2SO_4 + C = CO_2 + H_2O + 2 SO_2$ angegriffen wird, und hat sich überzeugt, dafs diese Fäden thatsächlich aus Kohlenstoff bestehen. Demnach verhält sich der Kohlenstoff dieser Fäden wesentlich anders als gewöhnlicher Kohlenstoff. Der Verfasser unterwirft die Kohlefäden und das mit Kohletheilchen bedeckte Glas der Untersuchung und findet, dafs die Kohletheilchen auf dem Glase Silicium enthalten. Vermuthlich sind Krystalle von Carborundum dabei. Der Verfasser gelangt zu der Ansicht, dafs Kohlenstoff nur dann von Schwefelsäure angegriffen wird, wenn er geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, dafs aber die Angreifbarkeit aufhört, wenn diese Beimengungen durch die Function der Glühlampe in Form von Carborundum entfernt sind. Diese Hypothese stützt Verfasser dadurch, dafs er Kohlenstaub verschiedenster Herkunft im Chlorstrome calcinirt und dann mit heifser Flufssäure behandelt und

[1]) Chem. Centr. 68, II, 15; L'Orosi 30, 8—11.

zeigt, dafs auch so gereinigter Kohlenstoff von concentrirter Schwefelsäure ebenso wenig angegriffen wird, wie der Kohlenstoff, der lange als Faden einer Glühlampe gedient hat. *Cn.*

G. P. Royston. Relation of iron to carbon at high temperatures[1]). — Da beim Erhitzen zweier sich berührender Stahlstäbe mit grofsem und geringem Kohlenstoffgehalt eine Diffusion des C aus dem einen in den anderen stattfindet, so ersieht der Verfasser darin den Beweis, dafs bei Rothgluth der Kohlenstoff im Eisen nur einfach gelöst ist. In der Kälte dagegen ist der Kohlenstoff im Eisen sowohl in gebundener wie auch in ungebundener Form enthalten. Für das Verhalten des Kohlenstoffs bei verschiedenen Temperaturen sind drei Factoren mafsgebend: der Dissociationsdruck des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffs, der Druck des gelösten C und der Krystallisationsdruck des Eisens. Das aus dieser Annahme sich ergebende Verhalten kohlenstoffhaltigen Eisens wurde durch Versuche bestätigt. *Br.*

Alfred Coehn[2]) hat *über elektrolytische Auflösung und Abscheidung von Kohlenstoff* gearbeitet. Bei Elektrolyse heifser verdünnter Schwefelsäure mit einer Kohlenanode färbte sich die Schwefelsäure (entsprechend älteren Beobachtungen. D. Ref.) erst gelb, dann dunkelroth und rothbraun. Aus dieser Lösung wurden auf einer Platinkathode Niederschläge erhalten, die erst die Farbe dünner Blättchen, dann schwarz graphitisches Aussehen zeigten. Bei Elementaranalysen wurde neben Kohlenstoff stets noch Wasserstoff gefunden, so dafs, was am wahrscheinlichsten ist, der Kohlenstoff mit einem festen leitenden Kohlehydrat gemengt war oder eine Art Krystallwasser enthielt. Stellt man Kohle in heifser verdünnter Schwefelsäure eine Bleisuperoxydplatte gegenüber, so erhält man ein Element, in dem Kohle die Lösungselektrode bildet, und das, durch einen äufseren Widerstand von 100 Ohm geschlossen, bis zur Entladung der Accumulatorplatte die Spannung 1,3 Volt zeigte. Es kann einen starken und constanten Strom liefern. *Ps.*

Friedrich Vogel[3]) weist in seinen Bemerkungen zur elektrolytischen Lösung von Kohlenstoff darauf hin, dafs es bisher noch nicht gelungen ist und auch kaum gelingen wird, Kohle auf elektrolytischem Wege in Lösung zu bringen, dafs Kohle bisher aus einer Lösung von Kohlenstoffverbindungen nicht als Kation, sondern nur als inhärenter Theil eines Kations abgeschieden

---

[1]) Ironmonger 79, 340—343; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 541—542. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 541—542. — [3]) Daselbst, S. 581—582.

worden ist, und dafs Elemente mit Lösungselektroden aus Kohle zuerst von Bartoli nnd Papasogli hergestellt wurden. *Ps.*

A. Coehn[1]) erwidert zu den Bemerkungen von Friedr. Vogel, dafs er Kohlenstoff in Lösung gehabt habe, allerdings nicht als solchen, sondern als Verbindung, die in ihre Ionen gespalten war. Dafs Spuren von Kohlenstoff sich zugleich mit Metallen auf der Kathode abscheiden, war allerdings früher bekannt, wenn auch die von Vogel angeführten Arbeiten nichts davon enthalten. *Ps.*

Henry Moissan. Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes[2]). — Der Verfasser hat bereits früher gezeigt, dafs sich Calciumcarbid als energisches Reductionsmittel anwenden läfst. Es läfst sich so zur Darstellung neuer Verbindungen benutzen, wobei es entweder mit Flüssigkeiten in Berührung kommen mufs oder bei ausreichend hoher Temperatur geschmolzen verwendet wird. *Aluminiumcarbid* wird erhalten, wenn man im Lichtbogen eine Mischung aus gleichen Theilen Aluminium und Calciumcarbid erhitzt. Es bildet grofse, gelbe Krystalle von der Zusammensetzung C_3Al_4. Das überschüssige Calciumcarbid entwickelt im Wasser heftig Acetylen und darauf beginnt eine langsame Zersetzung des Aluminiumcarbids unter Entwickelung von Methan, $C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,Al_2(OH)_6$. Zur Erzeugung von *Mangancarbid* wird Calciumcarbid mit Mn_3O_4 im Lichtbogen erhitzt. Die entstandenen geschmolzenen Kugeln von metallischem Aussehen entwickeln in Wasser — nachdem wieder das überschüssige Calciumcarbid zersetzt ist — Methan und Wasserstoff: $CMn_3 + 6\,H_2O = 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$. *Chromcarbid* ist leicht und gut krystallisirt zu erhalten, indem man ein Gemisch gleicher Theile Chromoxyd und Calciumcarbid im Lichtbogen bei 900 Amp. und 45 Volt erhitzt. Das so erhaltene Product hat die Formel C_2Cr_3, während früher auf anderem Wege ein anderes Chromcarbid von der Zusammensetzung CCr_4 erhalten wurde. *Molybdäncarbid* wird analog dargestellt aus Molybdänoxyd, MoO_2, und Calciumcarbid. Es entspricht der Formel Mo_2C. Ebenso *Wolframcarbid*, Wo_2C, und *Titancarbid*, TiC. *Siliciumcarbid* wird aus dem Gemisch von Bergkrystall und Calciumcarbid im Verhältnifs $SiO_2 + C_2Ca$ erhalten. Der Verfasser meint, dafs die Reaction zur technischen Darstellung des Carborundum geeignet sei. Anders mufs der Procefs verlaufen, wenn statt der Oxyde von Metallen, die Carbide bilden können,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 616—617. — [2]) Compt. rend. 125, II, 839—844.

solche verwendet werden, bei denen das nicht der Fall ist. Aus Bleioxyd und Calciumcarbid entsteht metallisches Blei-, nicht, wie Warren bei ähnlichen Versuchen angegeben hatte, eine Blei-Calciumlegirung. Ebenso werden Wismuth und Zinn aus ihren Oxyden durch Calciumcarbid zu Metallen reducirt. Diese Versuche werden im Perrot'schen Ofen ausgeführt. *Cn.*

Henri Moissan. Sur le carbure de lithium[1]). Préparation et propriétés du carbure de cérium[2]). Préparation et propriétés de l'uranium[3]). Etude du carbure de l'uranium[4]). Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par l'électrolyse[5]). — Ueber den Inhalt dieser fünf im Vorjahre schon an anderem Orte veröffentlichten Abhandlungen vergleiche JB. f. 1896, S. 539, 545, 606. *H.*

P. Fritzsche. Einwirkung von Schwefelsäure auf Hochofengase[6]). — Verfasser hat die Oele und Harze dargestellt, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die bei der trockenen Destillation der Kohlen entstehenden Gase auftreten. Er widerlegt die Ansicht Berthelot's[7]), dafs diese Körper durch Einwirkung von Acetylenderivaten entstünden, durch die Thatsache, dafs die Oele und Harze in derselben Menge auftreten, wenn man die Kohlengase auch vorher durch ammoniakalische Silberlösung leitet. Bei der Behandlung von Koksofengas mit H_2SO_4 erhielt Verfasser ein Oel, das beträchtliche Mengen einer Sulfonsäure, $C_{15}H_{26}SO_4$, enthielt. Die freie Säure wurde aus dem Cu-Salz durch H_2S abgeschieden: weifse krystallinische Masse, die in Wasser löslich ist, von heifser concentrirter H_2SO_4 nicht angegriffen wird und in der Wärme aus NaCl-Lösung HCl frei macht. Die Löslichkeit der Salze dieser Säure nimmt in der Reihe Alkali-, Erdalkali-, Schwermetallsalze ab. *Fg.*

Ein Vergleich von Heizgasprocessen wurde von A. L. Slocum[8]) angestellt, indem er Bestimmungen des Heizwerthes von natürlichem Gas, Leuchtgas, Mischgas aus bituminösen Kohlen und Generatorgas mittheilt und Bemerkungen über die wirthschaftliche Bedeutung dieser Gasarten machte. *Cr.*

P. Fritzsche. Zur Untersuchung von Feuerungsanlagen[9]). — Für die Berechnung der bei der Verbrennung entstandenen Abgasmengen aus der Abgasanalyse hat Lunge eine Formel vor-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 260. — [2]) Daselbst, S. 261. — [3]) Daselbst, S. 266. — [4]) Daselbst, S. 12. — [5]) Daselbst, S. 4. — [6]) Chem. Centr. 69, I, 18; J. pr. Chem. [2] 56, 258—265. — [7]) Compt. rend. 82, 871. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 420—424. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 669—671.

geschlagen, die nur für Koke und Anthracit annähernd richtige Werthe liefert. Kennt man aber den Wassergehalt des Abgases, so kann man die Menge der entstandenen Verbrennungsproducte für alle festen Brennstoffe mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. Den Wassergehalt der Abgase bestimmt man am besten mit Hülfe eines kleinen Chlorcalciumcylinders von etwa 15 cm Höhe. Gaseintritts- und -austrittsrohr sind durch Schlauchenden mit Quetschhähnen verschlossen. Der Cylinder wird auf einer Handwage, die noch 5 mg Belastung gut anzeigt, gewogen, dann das Abgas mit Hülfe eines Aspirators von unten durch den Cylinder gesaugt, die Gasmenge gemessen und der Cylinder wieder gewogen. Vor den Cylinder schaltet man ein kurzes, mit lockerem Asbest gefülltes Rohr zur Abhaltung von Rufs und Flugstaub ein. Bezeichnet man mit k den Gehalt des Abgases an Kohlensäure, k' an Kohlenoxyd, n an Stickstoff, o an Sauerstoff in Volumenprocenten, ist ferner f der Gesammtwassergehalt in 1 cbm Abgas, f' die Wassermenge (auf 1 cbm Abgas berechnet), welche aus dem disponiblen Wasserstoffe des Brennmaterials entstanden ist und f'' die in 1 cbm Verbrennungsluft enthaltene Wassermenge, so ist zunächst $f-(f'+f'')=\varphi$ sehr nahe gleich der Wassermenge, welche aus dem chemisch gebundenen und dem hygroskopischen Wasser des Brennstoffes stammt; f' ist:

$$= \left(\left\{\frac{n}{3{,}76} - k + \frac{k'}{2} + o\right\} 1{,}429 \cdot \frac{9}{8}\right) : 100;$$

der disponible Wasserstoff $h = \frac{f'}{9}$. Das Verhältnifs, in welchem Kohlenstoff zu disponiblem Wasserstoff und zum chemisch gebundenen und hygroskopischen Wasser des Brennstoffes steht, mufs im Abgase dasselbe sein, wie im Brennstoffe selbst. Im Abgase ist es: $\frac{k+k'}{100} \cdot 0{,}539 : h : \varphi$. Setzt man:

$$\frac{k+k'}{100} \cdot 0{,}539 : h = a, \quad \frac{k+k'}{100} \cdot 0{,}539 : \varphi = b \text{ und}$$
$$K = \text{Kohlenstoffgehalt}$$

in 1 kg aschefreiem Brennstoff, so ist:

$$K + \frac{K}{a} + \frac{K}{b} = 1 \text{ oder } K = \frac{1}{1 + \frac{1}{a} + \frac{1}{b}}.$$

Wollte man den Schwefel im Brennstoffe noch berücksichtigen und bezeichnet man mit s den Gehalt an schwefliger Säure im

Abgase, mit c das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Schwefel, so wird:

$$f' = \left(\left[\frac{n}{3{,}76} - (k + \frac{k'}{2} + o + s)\right] 1{,}429 \cdot \frac{9}{8}\right) : 100 \text{ und}$$

$$K = \frac{1}{1 + \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c}}.$$

Aus dem für K berechneten Werthe lassen sich die aus 1 kg Brennstoff entstehenden Abgasmengen mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit berechnen. *Hf.*

W. Irwin[1]) stellte Versuche über die *Ursache des Leuchtens der Kohlenwasserstoffflammen* an. Aus diesen folgt, dafs nicht nur Hitze, sondern auch Luft zum Leuchten erforderlich ist. Die Kohlenwasserstoffe werden nach Irwin's Ansicht zuerst unter Bildung von Benzol und anderen wasserstoffarmen Molekülen zersetzt; diese Verbindungen erleiden im unteren Theile der leuchtenden Zone der Flamme beginnende Zersetzung, wobei unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Kohlenstoff und Methan entstehen. Wenn der abgespaltene Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigt, tritt das Leuchten auf. Es ist nur der soeben in der Flamme ausgeschiedene Kohlenstoff, welcher die Fähigkeit besitzt, mit intensivem Licht unter Bildung von Kohlenoxyd zu verbrennen. *Cr.*

N. Teclu[2]) veröffentlichte Untersuchungen zur Kenntnifs der *Flamme.* Er wies die Gegenwart von fein vertheilten, glühenden und undurchsichtigen Kohlenpartikeln in den Kohlenwasserstoffleuchtgasflammen vom optischen Standpunkte unzweifelhaft nach. In der gelb leuchtenden Flamme trat nämlich ein deutlicher Schatten ein, als eine gröfsere Schicht brennenden Leuchtgases, welche durch zwölf hinter einander aufgestellte Schmetterlingsbrenner hergestellt war, mit elektrischem Lichte durchleuchtet wurde. Beim Durchleuchten der gelb leuchtenden und blau leuchtenden Leuchtgasflamme, einer Kerzenflamme, einer Petroleumflamme oder des Kohlenfadens einer leuchtenden Glühlampe ergab sich durch die photographische Aufnahme eine schwache Verdunkelung in der Kerzenflamme und ein intensiver Schatten in der rufsenden Petroleumflamme; ein deutlicher Schatten trat auch im divergenten Lichte bei dem Kohlenfaden der Glühlampe ein. Meterdicke Gasschichten von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Luft,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 296. — [2]) J. pr. Chem. [2] 56, 178—180.

Acetylen und Leuchtgas zeigten beim Durchleuchten hinsichtlich der Durchsichtigkeit nur geringe Unterschiede. *Cr.*

H. Meidinger. Ueber das Geräusch der durch Luftmischung entleuchteten Gasflamme des Bunsenbrenners[1]). — Der Verfasser hat gefunden, dafs das Geräusch der Bunsenflamme von nicht genügender Durchmischung der Luft und des Gases herrührt, in dem dann an einzelnen Stellen der Flamme Mischungen zur Verbrennung kommen, welche mehr als die vierfache Menge Luft auf ein Theil Gas enthalten und den Charakter eines Knallgases tragen. Durch Vorrichtungen, welche eine gleichmäfsige Durchmischung herbeiführen, wird das Geräusch beseitigt. *v. Lb.*

H. Riché. Neuerungen in der Herstellung von Gas aus Holz[2]). — Um bei der Vergasung von Holz sämmtliche organische Substanz in Gas zu verwandeln, vergast man das Holz in einer stehenden Retorte und führt die Gase unten ab. Dieselben passiren also die im unteren Theile der Retorte befindliche Schicht weifsglühender Holzkohle, welche durch den Wasserdampf der Schweelgase vergast wird. *H.*

F. Haber u. A. Weber. Ueber die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren[3]). — Die Untersuchung, deren Einzelheiten in einem kurzen Referat nicht wiedergegeben werden können, führte zu dem Resultat, dafs in Gasmotoren bei gasreichen Füllungen, so gut wie vollständige Verbrennung statthat, dafs dagegen bei gasarmen Füllungen — unvollständiger Belastung — nicht unerhebliche Beträge an brennbaren Bestandtheilen im Auspuffgase sich finden. Da im Motorenabgas neben einander Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd sich nachweisen liefsen, wurde auf die fractionirte Verbrennung der brennbaren Rauchgasbestandtheile ein besonderer Nachdruck gelegt. Eine experimentelle Schwierigkeit liegt dabei in dem Umstande, dafs geringe Mengen Kohlenoxyd die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs über Platin wesentlich erhöhen. Man kann daher nur Kohlenoxyd und Wasserstoff zusammen vom Methan scheiden, mufs aber als Contactsubstanz statt Platinschwamm, welcher sich bei der ohnehin hohen Zersetzungstemperatur leicht auf die Entzündungstemperatur des Methans erhitzt, Platin- bezw. Palladiumdraht anwenden, deren Wärmeleitungsvermögen den erwähnten Uebelstand zu vermeiden und bei der Temperatur des siedenden Schwefels die fractionirte Verbrennung der Motorenabgase durchzuführen gestattet. *H.*

---

[1]) J. f. Gasbel. 40, 631—632; Chem. Centr. 68, II, 882—883. — [2]) Engl. Pat. Nr. 10947; Ref.: Chem. Ind. 20, 198. — [3]) Ber. 30, 145.

Eduard Hankus. Die Bestimmung des Methans in der Grubenluft[1]). Die Untersuchungen des Verfassers bestätigten, dafs der Gehalt der Grubenluft an Methan mit sinkendem Barometerstand zunimmt, doch wird die Aenderung nur bei grofser plötzlicher Luftdruckänderung erheblich. Ausnahmen sind auf Schwankungen in den Wettermengen zurückzuführen. Die Menge der aus dem Probegefäfs entnommenen Luft war noch nach 18 Tagen constant, aufser dafs von dem im Gefäfs zurckbleibenden Wasser etwas Kohlensäure absorbirt wurde. Manchmal aber verschwindet in Folge der Mitaufnahme von organischen Stoffen in das Gefäfs, welche dann das zweckmäfsig aus Glas gefertigte Gefäfs grünlich braun auskleiden, das Methan gänzlich. *v. Lb.*

J. Lebrun. Ueber die explosiven Eigenschaften des Acetylengases[2]). — Acetylen explodirt einestheils leicht in Folge seiner Constitution unter Zerfall in seine Elemente, besonders unter Druck von 2 Atm. oder, wenn es verflüssigt ist, anderentheils bildet es aber auch mit Luft explosible Gemische. 50 Proc. Acetylen verbrennt mit Luft ruhig unter Rufsabscheidung, ebenso 40 und 30 Proc., 20 Proc. geben Explosion mit geringer Kohleabscheidung, 3 Proc. verbrennen heftig ohne Kohleabscheidung; 5- bis 3proc. Gemische sind für Gasmotoren brauchbar. *v. Lb.*

A. Mermet. Ueber eine Reaction des Kohlenoxyds[3]). — Eine schwache Lösung von Kaliumpermanganat mit Salpetersäure angesäuert wird durch Kohlenoxyd entfärbt; die Entfärbung wird durch Zusatz von Silbernitrat beschleunigt. Bei Luft mit $^1/_{500}$ und $^2/_{10\,000}$ Kohlenoxyd vollzieht sich die Entfärbung innerhalb 1 bis 24 Stunden. Die Silbernitratlösung enthält pro 1 Liter 2 bis 3 g Silbernitrat. Zur Darstellung der Permanganatlösung wird 1 g Kaliumpermanganat in Wasser, welches nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gekocht und in dem durch tropfenweisen Zusatz von Kaliumpermanganat, bis eine rosa Färbung bleibt, die organische Substanz zerstört worden ist, gelöst und mit demselben und 50 ccm reiner Salpetersäure auf 1 Liter aufgefüllt. Für den Versuch mischt man kurz vor der Ausführung 20 ccm Silbernitratlösung, 1 ccm der Permanganatlösung und 1 ccm Salpetersäure und verdünnt mit von organischen Stoffen freiem Wasser auf 50 ccm. Da auch andere reducirende Gase als Kohlenoxyd auf diese Flüssigkeit einwirken, so reinigt man, um sichere

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 45, 548—549; Chem. Centr. 68, II, 987. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 252—254; Chem. Centr. 68, II, 332—333. — [3]) Bull. soc. chim. 17, 467—471.

Resultate zu erhalten, die Luft, indem man dieselbe durch Baumwolle leitet, wodurch Staubtheilchen zurückgehalten werden, darauf durch Schwefelsäure oder Phosphorsäure, um die alkalischen Gase zu fixiren, durch alkalische Permanganatlösung, Barytwasser etc. Je höher der Gehalt der Luft, desto schneller erfolgt die Entfärbung. Dasselbe tritt ein bei Gegenwart von Methan und anderen reducirenden Wasserstoffverbindungen, ebenso bei schwefelhaltigen Gasen; in letzterem Falle wird die entfärbte Flüssigkeit bald braun durch gebildetes Schwefelsilber. Immerhin läfst die Entfärbung auf die Gegenwart eines schädlichen Gases in der Luft schliefsen und ist die Art desselben dann durch besondere Untersuchung zu ermitteln. Zur Ausführung der Untersuchung wird die eine von zwei mit von organischen Stoffen freiem Wasser gefüllten Flaschen in dem Versuchsraume, die andere in der freien Luft entleert; die zweite Flasche dient zur Controle. Die beiden Flaschen werden auf weifses Papier gestellt, in jede Flasche 25 ccm der Reactionsflüssigkeit gegeben und vor Licht geschützt stehen gelassen. Die Flasche mit Kohlenoxyd entfärbt sich innerhalb der oben angegebenen Zeit, während die Controlflasche mehr oder weniger rosa gefärbt bleibt. *Hf.*

W. J. Orsmann. The action of charbon monoxide and coaldust in promoting colliery explosions[1]. — Es werden die Versuche von Henry Hall besprochen. Dieser hat festgestellt, dafs durch ausblasende Schwarzpulverschüsse ein Gemenge von Kohlenstaub und Luft zur Explosion kommt. Der Kohlenstaub mancher Gegenden ist fast so explosiv wie das Pulver selbst, und zwar um so mehr, je reiner er ist. Uebermäfsiger Wetterzug macht die Explosionen noch stärker. Roburit und Ammonit haben nicht die Wirkung wie das Pulver. Nach Lewes explodirt der Kohlenstaub besonders leicht, wenn er mit Kohlenoxyd und Luft vermischt ist. Daher schreibt der Verfasser die Wirkung des Schiefspulvers dem bei seiner Explosion gebildeten Kohlenoxyd zu. In dem Schachte, in dem Hall seine Versuche gemacht hat, stellte der Verfasser Messingröhren auf, welche mit Wasser gefüllt waren und sich bei Explosionen selbstthätig entleerten und mit den Gasen der nächsten Umgebung füllten. Er konnte dadurch thatsächlich die Anwesenheit von Kohlenoxyd bei diesen Versuchen feststellen. Deshalb sind alle Sprengstoffe, die kein Kohlenoxyd entwickeln, sicherer. Carbonit, welchen wegen seiner niedrigen Explosionstemperatur ein Gemenge von Grubengas und Luft in

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 157—158.

günstigstem Verhältnifs nicht zur Explosion brachte, bewirkte durch seine Kohlenoxydentwickelung in Kohlenstaub eine solche.

v. Lb.

W. Carleton Williams. Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure [1]). — Der Verfasser giebt zunächst eine ausführliche Uebersicht über die wichtigsten Untersuchungen in diesem Jahrhundert über seinen Gegenstand. Die Resultate zeigen einen beträchtlichen Mangel an Uebereinstimmung. Die dann folgenden eigenen Untersuchungen sollen feststellen: 1. Die Gröfse der täglichen Schwankung der Kohlensäuremenge, welche an einem bestimmten Orte gefunden wird. 2. Den Unterschied zwischen der Luft in einer Fabrikstadt und in den Vorstädten. 3. Den Einflufs meteorologischer Bedingungen auf die Menge der Kohlensäure. Die Bestimmungsmethode stellt eine Modification des Pettenkofer'schen Processes dar. Die Luft wird in einer trockenen verstopften Flasche von 9 bis 10 Liter Inhalt gesammelt, indem man mit einem Blasebalg Luft aus der Flasche heraussaugt. Man fügt darauf 50 ccm Barytwasser zu, schüttelt um und führt nach einer halben Stunde die trübe Flüssigkeit in einen verstopften Scheidetrichter über. Die Röhre des Trichters geht durch einen Kautschukstopfen, welcher in den Hals einer Glasglocke eingepafst ist. Das eine Ende einer biegsamen Metallröhre ist in die zweite Durchbohrung des Stopfens eingesetzt und das andere Ende pafst in einen kleinen Kork, welcher die obere Oeffnung des Scheidetrichters verschliefst. Die Glasglocke enthält ein kleines Becherglas, über welchem ein Trichter angebracht ist, welcher mit einem Tropfen gereinigten Asbests versehen ist. Die Luft in der Glocke wird durch Stäbchen von feuchtem, kaustischem Kali von Kohlensäure befreit. Diese Anordnung gestattet es, die trübe Barytlösung zu filtriren, ohne dafs sie der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt wird. Die Titration geschieht mit Salzsäure oder Salpetersäure (1 ccm = 1 mg CO_2) unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Es gelangten Gläser zur Anwendung, deren Widerstandsfähigkeit gegen Baryt festgestellt war. 142 Bestimmungen wurden ausgeführt mit Luft aus einem Garten $1^1/_2$ engl. Meilen von Sheffield und mit Luft aus dem Centrum der Stadt. Der Kohlensäuregehalt ist deutlich höher im Centrum der Stadt als in der Vorstadt. Das Plus beläuft sich im Durchschnitt auf 0,63 Vol. in 10 000 Vol. Luft. Nebel und Schnee erzeugen ein deutliches Anwachsen des Kohlensäuregehaltes, Regen

[1]) Ber. 30, 1450—1456.

ruft dagegen keine merkliche Wirkung hervor. Während der Wintermonate erreicht die Kohlensäure ihr Maximum und fällt allmählich bis zum April ab. Die Kohlensäure nimmt zu bei sehr hohem und sehr niedrigem Atmosphärendruck. Dies stimmt mit der Beobachtung von Spring, dafs ein hoher Barometerstand von einer Zunahme der Kohlensäure begleitet ist und mit der Behauptung von Muntz und Aubin, dafs die Kohlensäuremenge grofs ist, wenn das Barometer niedrig steht. *Cn.*

G. Kerr-Thomas. Ueber Sammlung und Verwendung von Kohlensäure in Brauereien [1]). — Die aus den Gährbottichen entweichende Kohlensäure enthält Alkohol und besitzt einen starken, keineswegs unangenehmen Geruch. Leitet man dieselbe durch concentrirte Schwefelsäure, so wird der Alkohol absorbirt; von Geruch und etwaiger Säure befreit man sie, indem man das Gas nunmehr eine verdünnte Lösung von Permanganat und Natriumcarbonat passiren läfst. Die so gereinigte Kohlensäure läfst sich dann zur Darstellung von Sodawasser verwenden. Die Anlage zur Kohlensäuregewinnung besteht aus dem Sammelapparat in den Gährbottichen, den Reinigungsapparaten, den Compressoren und der Flaschenabfüllvorrichtung. Die Gährbottiche werden in geeigneter Weise überdeckt, als Sammelvorrichtung dient ein kleiner Kupferschirm, der an einer leichten Kette aufgehangen ist und dessen Lage man nach dem Steigen und Fallen der Hefe reguliren kann. Zur Sättigung des Bieres mit Kohlensäure sind höchstens 36 Stunden nöthig, dann sammelt man das Gas durch ein Saugrohr in dem Compressor, wo es verflüssigt wird. Die nach obigem Princip gereinigte Kohlensäure enthält 99,88 Proc. CO_2 und 0,12 Proc. Luft. Selbstverständlich läfst sich die gesammelte Kohlensäure auch zu anderen Zwecken, z. B. als Kälteerzeugungsmittel, zum Heben von Bier etc., verwerthen. *Tr.*

W. Raydt. Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen [2]). — Das Patent bringt einen Vorschlag zur Verbesserung des Ozouf'schen Verfahrens. Bei diesem wird Kohlensäure aus Gasgemischen hergestellt, indem man eine Monocarbonatlauge in Mischgefäfsen mit Rührwerk und Thürmen verschiedener Construction mit dem durch Verbrennung etc. gewonnenen Gasgemisch in innige Berührung bringt und sie dadurch in Bicarbonatlauge verwandelt. Diese wird dann durch Erhitzen in Kohlensäure und Monocarbonatlauge zerlegt. Die zerstörenden

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 19, 258—260; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 140—141. — [2]) D. R.-P. Nr. 91169; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 313—314.

Wirkungen der Lauge, die bei dem continuirlichen Betriebe durch die verschiedenen Gefäfse gepumpt werden mufs, bilden den Hauptübelstand dieses Verfahrens. Es soll daher für die Absorption und Abgabe der Kohlensäure statt der Lauge festes, trockenes Natriumcarbonat angewendet werden. Das feste Pulver wird in einem geschlossenen Behälter mit der für die Umwandlung in Bicarbonat erforderlichen Menge Feuchtigkeit so lange in Berührung mit den kohlensäurehaltigen Gasgemischen gehalten, bis die Umwandlung in Bicarbonat zum gröfsten Theile erfolgt ist. Nach Absperrung der Zuleitung des Gasgemisches wird dann die Kohlensäure durch Erhitzen des Bicarbonatpulvers ausgetrieben. Durch zweckentsprechende Verbindung mehrerer Apparate, in welchen der beschriebene Vorgang stattfindet, läfst sich ein continuirlicher Betrieb ermöglichen. *Cn.*

Eduard Lukmann. Verfahren zur Herstellung reiner Kohlensäure aus Gemischen mit Luft u. dgl.[1]). — Das Kohlensäure enthaltende Gasgemisch wird bei erhöhtem Druck mit Wasser in innige Berührung gebracht, wobei neben der Kohlensäure sich auch die verunreinigenden Gase zum Theil in Wasser lösen. Hierauf bläst man durch die so erhaltene, noch unter Druck stehende Lösung reine Kohlensäure, wodurch die verunreinigenden, gasförmigen Beimengungen gewissermafsen weggespült werden. Es soll dann beim Nachlassen des Druckes oder beim Absaugen reine Kohlensäure entweichen. *Cn.*

Eduard Lukmann. Verfahren zur Herstellung reiner Kohlensäure aus Gemischen mit Luft u. dgl.[2]). — Um die verunreinigenden Gase aus der wässerigen Kohlensäurelösung fortzuspülen, leitet man nach dem Hauptpatent reine Kohlensäure ein. Dieselbe Wirkung erzielt man aber in einfacherer und gründlicherer Weise auch dadurch, dafs man diese Kohlensäure in der Lösung selbst entstehen läfst, z. B. durch Wechselwirkung zwischen gelösten Carbonaten und Säuren. *Cn.*

L. M. Dennis und C. G. Edgar. Ein Vergleich der verschiedenen Schnellmethoden zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd[3]). — Verfasser suchten durch vergleichende Versuche mit den Apparaten von Honigmann, Bunte, Orsat, Elliot und Hempel festzustellen, welcher derselben in der Technik am besten zur schnellen Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasgemischen geeignet ist. Zur Absorption der Kohlen-

[1]) Patentbl. 18, 152; D. R.-P. Nr. 90327. — [2]) Patentbl. 18, 152; D. R.-P. Nr. 90802 (Zus. z. Pat. Nr. 90327). — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 859—870.

säure wurde die von Cl. Winkler vorgeschlagene Concentration: 1 Thl. Kalihydrat auf 4 Thle. Wasser, verwendet; als Gasgemische dienten Mischungen von Luft und Kohlensäure in bekannten Verhältnissen (mit 20, 30 und 40 Proc. Kohlensäure). Bei der Bestimmung des Kohlenoxyds wurden Gemische von Stickstoff mit 3,9 und 15 Proc. Kohlenoxyd, letzteres hergestellt aus Oxalsäure, verwendet. Das Gas wurde absorbirt durch eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, die nach dem Verfahren von Sandmeyer[1]) bereitet war. Verglichen wurden zur Bestimmung des Kohlenoxyds die Methoden von Orsat, Elliot und Hempel. Bei den Kohlensäurebestimmungen zeigten alle fünf Methoden bei einem CO_2-Gehalt bis zu 30 Proc. geringere Fehler als 1 Proc., und alle mit Ausnahme der Honigmann'schen Methode geringere als 0,5 Proc. Die genauesten Resultate lieferte in allen Fällen der Hempel'sche Apparat; bei diesem betrugen auch bei einem Gehalt von 40 Proc. Kohlensäure die Fehler weniger als 0,5 Proc. Die Absorption fand bei dem Hempel'schen Apparate am schnellsten statt. Bei den Methoden von Honigmann, Orsat und Hempel kann dieselbe Kalilauge öfters, bei denen von Bunte und Elliot nur einmal benutzt werden. Auch von den Methoden der Bestimmung des Kohlenoxyds übertrifft die Hempel'sche Methode die übrigen, sowohl was Genauigkeit wie Schnelligkeit der Ausführung betrifft. *Bm.*

W. Lewaschew. Zur Kohlensäurebestimmung in der Luft[2]). — Verfasser giebt eine Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft an, die eine Modification der Pettenkofer-schen darstellt. Ein Glasballon von etwa 6 Liter Inhalt wird mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung der Hals eines gleichfalls mit durchbohrtem Gummistopfen versehenen Kölbchens von etwa 100 ccm Inhalt hineinpafst. Die Grenze, bis zu welcher die Stopfen in den Hals der beiden Glasgefäfse eindringen, wird durch Marken bezeichnet und das Volumen der Gefäfse bis zu diesen Marken bestimmt. Das kleine Fläschchen wird (mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln) mit Barytwasser, der Glasballon mit der zu untersuchenden Luft gefüllt und ersteres in den Hals des letzteren eingesetzt; das Barytwasser ergiefst sich in die mit Luft gefüllte Flasche; man schüttelt 15 Minuten lang und stellt dann 12 Stunden bei Seite. Nach dieser Zeit läfst man die Flüssigkeit in das kleine Fläschchen zurückfliefsen, trennt die beiden Gefäfse und titrirt, nachdem das gebildete

[1]) Ber. 17, 1633. — [2]) Hyg. Rundsch. 7, 433—439.

Baryumcarbonat sich abgesetzt hat, das zurückbleibende Baryumhydroxyd. Diese Titration geschieht in der Weise, daſs die geklärte Flüssigkeit unter Ausschluſs von Kohlensäure in eine Bürette aufgesaugt wird, von wo aus man sie in titrirte Oxalsäure einflieſsen läſst. (Die Spitze der Bürette taucht dabei in die Oxalsäure.) *Br.*

Sigismund Robertson. Bestimmung der gesammten Kohlensäure in Wässern [1]). — Ein Erlenmeyerkolben aus Jenenser Hartglas von 600 bis 650 ccm Inhalt, bei ca. 500 ccm mit einer Marke versehen und durch einen Gummistopfen fest und dicht verschlieſsbar, wird mit 10 ccm, bei kohlensäurereichen Wässern 15 bis 20 ccm dreifach-normaler alkoholischer Lauge aus metallischem Kalium oder Natrium und absolutem Alkohol bereitet, beschickt, fest verschlossen und gewogen. Auf den Kolben paſst auch ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, welcher mit langem Luftrohr und kurzem Einfluſsrohr für die bekannte Wasserentnahme unterhalb des Niveaus vorhanden ist. Nach Aufsetzen dieses Stopfens wird der Kolben bis zur Marke gefüllt, wieder verschlossen, tüchtig geschüttelt und gewogen, so daſs die Menge des verwendeten Wassers genau bekannt ist. Der Kolbeninhalt wird dann bis auf etwa 100 ccm abdestillirt, wobei ein in den Kolben hineinragendes Kugelrohr für die Abführung der Dämpfe dem Mitreiſsen gelöster Substanz vorbeugt. Dann wird wieder ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, durch dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr mit Seitenansatzrohr oberhalb des Stopfens bis nahe zum Boden führt, während durch die andere das vorher erwähnte Kugelrohr die Verbindung mit einer Anzahl Trockenröhren und einem darauf folgenden gewogenen Kaliapparat herstellt. Durch Zuflieſsenlassen von Salzsäure wird nun die vorher an das Kali gebundene Kohlensäure frei gemacht und zuletzt durch mäſsiges Erwärmen und Durchleiten kohlensäurefreier Luft vollständig in den Kaliapparat getrieben. In demselben Apparate kann die gebundene Kohlensäure für sich bestimmt werden; man muſs dann die Destillation ohne Zusatz von Lauge vornehmen. *Hf.*

A. Leduc. Densités de quelques gaz faciles à liquéfier [2]). — Das Gesetz der Molekularvolume [3]) gründet sich auf die Kenntniſs von der Dichte der Gase. Nun giebt es nur eine sehr beschränkte Anzahl gasförmiger Körper, die man zu solchen Bestimmungen in genügender Reinheit bekommen kann, aber trotzdem liefern

---

[1]) Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 268; Arch. Hyg. 30, 312. — [2]) Compt. rend. 125, 571—573. — [3]) Dieser JB., S. 6.

diese schon bemerkenswerthe Anhalte für obiges Gesetz. Für CO_2 giebt Regnault die Dichte auf 1,5291 an, unter Berücksichtigung der Contraction des evacuirten Ballons kann sie zu 1,5290 angenommen werden. Verfasser hat aus weifsem Marmor und HCl dies Gas entwickelt und fand für das sorgfältig getrocknete Gas in drei Versuchen nur 1,5287. Es zeigte sich, dafs die Dichte mit dem Drucke stark wächst. Für *Stickoxydul* wurde bei einem aus Handelsproduct dargestellten reinen Präparat im Mittel 1,5301 gefunden. Für ClH fand Verfasser schon früher 1,2692. Schwefelwasserstoff entwickelte Verfasser aus Schwefelantimon durch HCl und leitete das Gas durch Natriumsulfid und trocknete es mit $CaCl_2$ und P_2O_5. Trotzdem enthielt das Gas noch etwas Wasserstoff. Mit Berücksichtigung desselben ergab sich im Mittel 1,1895, während gewöhnlich 1,1912 angenommen wird. Chlor, durch Destillation des flüssigen Handelsproductes erhalten, enthielt $^1/_{300}$ seines Volumens an Luft, mit Berücksichtigung derselben dürfte die Dichte 2,4915 betragen. Auch bei einem Versuche, wobei Chlor aus Bichromat und Salzsäure dargestellt wurde, blieben auf 2,28 Liter 12,7 ccm Luft in dem Gase. Durch mehrfache Destillation von reiner Ammoniaklösung (Handelswaare) wurde ein Gas von der Dichte 0,5971 erhalten. Für SO_2 fand Verfasser 2,2639.

Mr.

Ad. Lieben. Ueber Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. II. Das Verhalten des Magnesiums[1]. — Der Verfasser geht von der Thatsache aus, dafs verschiedene reducirende Agentien sich in ihrer Wirkung verschieden verhalten können und stellt sich die Frage, ob Wasserstoff verschiedenen Ursprungs immer die gleiche oder verschiedene reducirende Wirkungen ausübe. Der Verfasser hat früher Kohlensäure mit nascirendem Wasserstoff verschiedenen Ursprungs reducirt und immer das gleiche Reductionsproduct — Ameisensäure — erhalten. Ein abweichendes Ergebnifs zeigte sich nur, wenn Magnesium oder platinirtes Magnesium auf eine Natriumphosphatlösung in Gegenwart von durchströmender Kohlensäure zur Wirkung gebracht wurde, wobei keine (oder nur Spuren von) Ameisensäure erhalten wurde. Die Versuche wurden in der Weise wiederholt, dafs man platinirtes Magnesium auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Dinatriumphosphat und Ammoniumcarbonat einwirken liefs. Es ergaben sich nur ganz geringe Spuren von Ameisensäure, während der gleiche Versuch, bei dem statt Magnesium

---

[1]) Monatsh. Chem. 18, 582—588.

Aluminiumamalgam zur Anwendung gelangte, erhebliche Mengen von Ameisensäure geliefert hatte. Ferner wurde platinirtes Magnesium auf wässerige Kohlensäure in Gegenwart von Kaliumsulfat und langsam zutropfendem Barytwasser zur Einwirkung gebracht. Wieder wurden nur ganz geringe Spuren von Ameisensäure erhalten, während bei Anwendung von Aluminiumamalgam unter gleichen Umständen mehrere Gramm entstanden waren. Der Verfasser hält seine frühere Behauptung, in Wasser gelöste freie Kohlensäure sei unreducirbar, nach diesen Versuchen nicht mehr aufrecht. Zwar vermögen Zink (oder Magnesium oder Aluminium) und Säure Kohlensäure nicht zu reduciren, ebenso wenig gelingt dies (bei Ausschluſs von zugesetzter Säure) durch Magnesium, platinirtes Magnesium oder durch Aluminiumamalgam; aber Natriumamalgam vermag trotz Gegenwart von mehr als der äquivalenten Menge Mineralsäure eine Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure herbeizuführen. *Cn.*

A. von Hansen [1]) machte weitere [2]) Mittheilungen über *die Darstellungsbedingungen und die Eigenschaften des Kaliumpercarbonats.* Um eine gute Stromausbeute zu erzielen, ist es nothwendig, die Anodenlauge möglichst concentrirt zu halten und die Stromdichte an der Anode sehr hoch zu wählen. Unter diesen Umständen sind Schwankungen der Temperatur ohne besonderen Einfluſs. Dieselbe wird am besten bei — 10 bis — 12° gehalten; bei sehr hoher Laugenconcentration ist aber auch ein Ansteigen bis zu 0° noch ohne Nachtheil. Es ist zweckmäſsig, während der Elektrolyse in die Anodenzelle durch ein bis auf den Boden derselben reichendes Rohr beständig einen langsamen Strom frischer concentrirter Kaliumcarbonatlösung einlaufen zu lassen. Da sich deren specifisches Gewicht bei der Elektrolyse verringert, wird die elektrolysirte Lauge mit dem gebildeten, darin suspendirten Kaliumpercarbonat nach oben gedrängt, wo sie durch ein in geeigneter Höhe angebrachtes Ueberlaufrohr auf ein Saugfilter abflieſst. Man kann so in continuirlicher Arbeit gröſsere Mengen Percarbonat darstellen. Die Stromausbeute beträgt ca. 2,3 g Salz pro Ampère-Stunde. Das Salz wird in einem trockenen Luftstrome, schlieſslich unter Erwärmen bis zu 40° getrocknet. In trockenem Zustande unter Abschluſs der Luft aufbewahrt, ist es beständig. Es bietet ein bequemes Mittel zur Herstellung von Sauerstoff und von Wasserstoffsuperoxydlösungen (durch Eintragen des Salzes in heiſses Wasser bezw. in verdünnte Säuren). — Da Kaliumpercarbonat

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 445—448. — [2]) JB. f. 1896, S. 117.

sich nicht aus Wasser umkrystallisiren läfst, reinigt man das rohe Salz durch Digestion mit ziemlich concentrirter Kalilauge bei — 5 bis — 10° und dann durch Waschen mit absolutem Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist. Man erhält so ein Product von 95 bis 99 Proc. Die Analyse des Salzes stützt sich am besten auf seinen Zerfall mit verdünnter Schwefelsäure in Kaliumsulfat, Kohlendioxyd und Wasserstoffsuperoxyd und auf die Titration dieses letzteren. *Wy.*

Silicium, Titan, Zirkon, Thorium, Zinn, Germanium.

Charles A. Kohn. The manufacture and properties of carborundum[1]). — Der Verfasser beschreibt den Fabrikationsprocefs von Carborundum in der Fabrik an den Niagarafällen. 34,2 Thle. feingepulverter Koks, 54,2 Thle. Sand, 9,9 Thle. Sägespäne und 1,7 Thle. Salz werden gemischt. Das Salz dient als Flufsmittel, die Sägespäne lockern durch die aus ihnen entwickelten Gase die Masse auf. Die Oefen werden jedesmal mit Ausnahme des Bodens und zweier Seitenwände niedergerissen. 60 Kohlenstäbe von 30 Zoll Länge, durch Kupfer zusammengehalten und mit der Leitung verbunden, bilden die Elektroden. Die Elektroden sind von einer Schicht gröberen Koks umgeben und durch sie verbunden. Der Strom hat eine Spannung von 2200 Volt, welche bis auf 220 Volt herabgesetzt werden kann. Der Contact wird durch Eintauchen der Kabel in Salzlösung hergestellt, welche zugleich als Regulirungswiderstand functionirt. Die Spannung sinkt von 190 Volt von Anfang schliefslich auf 125 Volt. Die Stromstärke steigt von 1700 auf 6000 Amp. Die Beschickung beträgt 30000 Pfund, was 6735 Pfund Carborundum und 5000 Pfund amorphes Carbid in 36 Stunden giebt. Nach 24 stündiger Abkühlung wird der Ofen abgebaut. Die oberste Schicht ist ziemlich unverändert. Die darauffolgende besteht aus amorphem Carbid. Die Masse enthält bis $^1/_2$ Zoll lange Krystalle von stahlgrauer Farbe, zuweilen durchsichtig. Technisches Carborundum hat die Zusammensetzung 62,70 Proc. Silicium, 36,26 Proc. Kohlenstoff, 0,93 Proc. Eisenoxyd nebst Aluminiumoxyd. Durch Behandeln mit Säuren kann man daraus reines Carbid, SiC, vom spec. Gew. 3,12, hexagonaler Form, Diamantglanz und einer Härte näher an 10 als an 9, darstellen. Der Preis ist zwei bis- fünfmal so hoch wie der des Schmirgels. *v. Lb.*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 863—865.

Edward Goodrich Acheson. Verfahren zur Darstellung einer krystallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung [1]). — Das Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoffsilicium (Carborundum) wird dadurch verbessert, dafs in die der Einwirkung des elektrischen Stromes zu unterwerfende Ofenbeschickung ein aus Kohlenstückchen bestehender gut leitender Kern eingeschaltet wird, welcher hauptsächlich den elektrischen Strom aufnimmt. Die von diesem Kern ausstrahlende Wärme bewirkt mehr als der Stromdurchgang die Reduction der umgebenden Masse. Das aus der letzteren entstehende Siliciumcarbid wird in Folge dieses Umstandes der Hauptmenge nach in krystallinischer Form erhalten. *H.*

L. Franck [2]) beschrieb ein diamantähnliches kohlenstoffreiches Siliciumcarbid; dieses wurde aus Flufseisen, zu dessen Darstellung Calciumcarbid als Reductionsmittel angewandt worden war, erhalten; nach Lösen des Eisens, Zerstörung der Siliciumverbindungen durch Flufssäure, Abtrennung des Graphits und Reinigung des Rückstandes durch Königswasser, Flufssäure und concentrirter Schwefelsäure fanden sich im Rückstande diamantähnliche, wienerblaue, gelbe oder grünliche Krystalle vom spec. Gew. 3,10 bis 3,30, die Rubin ritzen; sie enthalten 14,34 Proc. Silicium und 84,95 Proc. Kohlenstoff, besitzen alle Eigenschaften des Diamants und sind doppeltbrechend. Dieses Siliciumcarbid ist schon in dem zur Reduction angewandten Calciumcarbid anwesend; wahrscheinlich enthält dieses um so mehr Siliciumcarbid, je kieselsäurereicher das zu seiner Darstellung angewandte Material ist. *Cr.*

Guillaume de Chalmot. Siliciumlegirung [3]). — Stoffe, welche ein Metall und Silicium enthalten, werden mit kohlenstoffhaltigem Material vermischt im elektrischen Ofen erhitzt, bis das kohlehaltige Material durch Reduction der erwähnten Stoffe (über welche nähere Angaben nicht gemacht werden) verbraucht ist. Es entsteht dabei eine Legirung von Silicium mit einem Metallsilicid. Um daraus krystallinisches Silicium darzustellen, behandelt man die Legirung mit einem Lösungsmittel für das Silicid, so dafs letzteres durch Lösung entfernt wird. *Cn.*

G. de Chalmot. Einwirkung von Schwefel auf Silicide. Darstellung von Silicium [4]). — In Verfolg seiner früheren Versuche zur Darstellung von Silicium hat Verfasser sich mit der Einwirkung von Schwefel auf die Silicide beschäftigt. Es ergab sich, dafs nur

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85197; Patentbl. 17, 139. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 251; Stahl u. Eisen 17, 485. — [3]) Amer. Pat. Nr. 589415; Chemikerzeit. 21, 791. — [4]) Chem. Centr. 69, I, 178; Amer. Chem. Soc. J. 19, 871—877.

dem Cu_2Si durch S Kupfer entzogen werden kann, dagegen waren $MnSi_2$, $CrSi_2$ und Eisensilicium beständig. Das Kupfer zeigt demnach ähnlich dem Silber geringe Affinität zum Silicium. *Mr.*

Gino Abati. Sul potere rifrangente e dispersivo del silico nei suoi composti [1]. — Abati bestimmt das specifische Brechungsvermögen und das Refractionsäquivalent verschiedener Siliciumverbindungen, darunter Siliciumtetrachlorid, -tetrabromid und -diäthyl, normales Tetrapropylsilicat, $Si(OC_3H_7)_4$, Hexapropylsilicat, $Si_2O(OC_3H_7)_6$, Natrium- und Kaliumsilicat, Quarz, colloidale Kieselsäure, Tridymit und Opal. *Bs.*

Ch. Combes. Ueber die Darstellung von Silicichloroform, Silicibromoform und einiger Derivate des Triphenylsilicoprotans [2]. — Zur Darstellung von *Silicichloroform* verwendet Verfasser technisches Kupfersilicium mit einem Gehalt von 20 Proc. Silicium. Die Darstellung erfolgt am besten in einem eisernen, cylindrischen Gefäfs von 0,12 m Durchmesser und 0,60 m Höhe, welches mit einem von oben bis in die Nähe des Bodens reichenden eisernen Rohre von ungefähr 0,01 m Durchmesser versehen ist. Der Zwischenraum zwischen diesem Rohr und der Gefäfswandung wird mit haselnufsgrofsen Stücken von Kupfersilicium beschickt, der Apparat sodann am besten im Diphenylamindampfe erhitzt, und gleichzeitig durch das Rohr ein Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das hierbei sich bildende Silicichloroform wird in einer durch Kältemischung gekühlten Schlange verdichtet. Schliefslich läfst man das austretende Gas noch durch Toluol streichen, welches die letzten Spuren von Silicichloroform zurückhält. In dem Apparate bleibt nur metallisches Kupfer zurück, und man erhält als Ausbeute 80 Proc. Silicichloroform und 20 Proc. Siliciumtetrachlorid. Auf diese Weise kann man in einer einzigen Operation leicht 1 kg Silicichloroform gewinnen. Auf gleichem Wege, aber mit etwas schlechterer Ausbeute, erhält man auch *Silicibromoform*, während *Silicijodoform* sich auf diesem Wege nicht gewinnen läfst. Mit Hülfe des so gewonnenen Silicichloroforms und Silicibromoforms suchte Verfasser nun dem Paraleukanilin und Pararosanilin analoge Verbindungen darzustellen, welche sich von diesen nur durch den Ersatz des centralen Kohlenstoffatoms in diesen Triphenylmethanderivaten durch ein Siliciumatom unterscheiden. Bei dem Versuche, Anilin mit Silicichloroform in ätherischer Lösung zu combiniren, wurden nur die sehr unbeständigen Verbindungen $HClSi(NHC_6H_5)_2$ und

[1] Gazz. chim. ital. 27, II, 437—455. — [2] Compt. rend. 122, 531—533.

$HSi(NHC_6H_5)_3$ erhalten, woraus sich schliefsen läfst, dafs die Verbindung des Siliciums mit der aromatischen Gruppe vermittelst des Stickstoffs erfolgt. Beim Versuche der Darstellung von *Triphenylsilicoprotan*, $HSi(C_6H_5)_3$, durch Einwirkung von Silicichloroform auf Monobrombenzol bei Gegenwart von Natrium wurde an Stelle desselben das schon von Gattermann[1]) beschriebene *Tetraphenylsilicoprotan* $Si(C_6H_5)_4$ erhalten, woraus sich ergiebt, dafs das Triphenylsilicoprotan selbst auf Monobrombenzol bei Gegenwart von Natrium einwirkt. *Wt.*

Arthur M. Edwards. On the solubility of silica[2]). — Man hat gefunden, dafs Kieselsäure in vielen Quellen vorhanden ist; der Verfasser denkt sich, dafs dieselbe durch das im Regenwasser enthaltene Ammoniak im Boden, welcher ja durch Zertrümmerung von Gestein reichlich fein zertheilte Kieselsäure enthält, aufgelöst worden sei. Er hat nämlich gefunden, dafs von Regen- und Brunnenwasser fein zertheilte Kieselsäure, wie sie z. B. in der Infusorienerde vorliegt, ganz beträchtlich aufgenommen wird. *Ltm.*

Ernst Küster. Ueber Kieselablagerungen im Pflanzenkörper[3]). — Verfasser unterscheidet bei den Chrysobalaneen zweierlei Arten von Kieselsäureablagerungen, die er „Kieselkörper“ und „Kieselfüllungen“ nennt. Letztere zeigen zu violetten Jodlösungen (in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform) dasselbe Verhalten, wie es Ambronn bei Tabaschir gefunden hatte: sie imbibiren sich unter Braunfärbung. Erstere sind dagegen nicht imbibitionsfähig. *Lt.*

T. H. Norton and D. M. Roth. On the existence of orthosilicic acid[4]). — Ueber die Existenz der Orthokieselsäure. Die Verfasser fanden für die beim Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser ausfallende Kieselgallerte nach dem Auswaschen und Abpressen die Zusammensetzung der Orthokieselsäure, H_4SiO_4. Von Einzelheiten bei der Darstellung ist zu bemerken: Die beim Einleiten des Siliciumfluorids ausfallende gelatinöse Masse wird auf ein Filtertuch gegeben und mit Wasser gewaschen. Man läfst dann ablaufen und wäscht mit Aether oder Benzol. Darauf wird die Säure in Prefstüchern mit dicken Lagen Filtrirpapier umgeben und stark geprefst und nach Wiederholung der Operation wird der Prefskuchen in gewöhnliches graues Filtrirpapier eingewickelt und abermals geprefst. Die nahezu trockene Masse wird zer-

[1]) Ber. 27, 1943. — [2]) Chem. News 73, 13. — [3]) Ber. deutsch. botan. Gesellsch. 15, 136—138. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 832—835.

brochen, pulverisirt und abermals geprefst. Die so erhaltene Orthokieselsäure ist ein amorphes, weifses Pulver, das sich vollkommen trocken anfühlt und sich in verschlossenen Gefäfsen unbegrenzt lange aufbewahren läfst. Beim Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit wasserentziehenden Substanzen verliert die Säure Wasser. Dabei wurde der theoretische Verlust von 37,5 Proc. Wasser annähernd gefunden. Die Verfasser halten hiernach die Existenz der Orthokieselsäure als eines wohldefinirten Körpers für erwiesen. *Cn.*

G. Lunge und C. Millberg. Ueber das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien [1]. — Der von Lunge auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker gehaltene Vortrag erörtert die Verschiedenheiten im Verhalten von krystallisirter (quarzartiger) und amorpher Kieselsäure und der Unterarten der letzteren, d. i. der in Mineralien im freien Zustande auftretenden oder aus ihren Verbindungen frisch abgeschiedenen Kieselsäure. Insbesondere wird auf eine frühere Controverse zwischen dem Vortragenden und Michaelis eingegangen. Michaelis behauptet, dafs die kaustischen Alkalien auf den Quarz ohne Einwirkung seien. Bekäme man Quarz in die Lösung, so sei dies nur auf mechanisches Durchgehen von „staubfeinem" Quarz durch das Filter zurückzuführen. Lunge und Schochor-Tscherny hatten gefunden, dafs zwar kohlensaure Alkalien die Quarzkieselsäure sehr wenig, dafs aber Aetzalkalien sie sehr entschieden angreifen. Sie empfehlen hiernach — in Uebereinstimmung mit früheren Autoren — zur Trennung beider Arten von Kieselsäure Natriumcarbonat. Da Michaelis auch diese Methode für ganz unrichtig erklärt, so haben die Verfasser die Einwirkung kohlensaurer und Aetzalkalien auf die verschiedenen Kieselsäuren noch einmal studirt. Die Analysen wurden in Platingefäfsen ausgeführt, die aus den Reagentien und deren Gefäfsen herrührenden geringen Mengen Kieselsäure wurden bestimmt und in Betracht gezogen. Als Filter wurden die „gehärteten" von Schleicher und Schüll verwendet. Aber auch durch diese fand zunächst noch ein geringes, aber merkbares Durchgehen des Staubmehles statt. Es konnte verhindert werden durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz und Auswaschen mit concentrirter Kochsalzlösung. I. *Verhalten von quarzartiger Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien.* Bergkrystall wurde gepulvert und durch

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 393—398 u. 425—431.

feine Seidengaze gebeutelt. Das Hindurchgehende wurde mit Salzsäure von den letzten Spuren von Eisenoxyd befreit, gewaschen und abgeschlämmt. Aus dem Waschwasser fiel dann nach längerer Zeit noch ein „staubfeines“ Pulver nieder. Mit beiden Korngröfsen, dem zuerst niedergefallenen gröberen und dem staubfeinen Pulver wurden die Versuche angestellt. Beide gaben, mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, 99,75 Proc. Kieselsäure, in Flufssäure ohne Rückstand löslich, konnten also als chemisch reine Kieselsäure der Quarzmodification angesehen werden. Das gröbere Pulver ergab nach zweistündiger Digestion mit 15 proc. Kalilauge 2 Proc. Kieselsäure in Lösung, bei Wiederholung der Operation dieselbe Menge, bei zweistündigem Kochen mit 15 proc. Kaliumcarbonat- oder Natriumcarbonatlösung zeigten sich nur unsichere Spuren in Lösung. Das staubfeine Pulver ergab bei mehrmaliger je zweistündiger Digestion mit 15 proc. Kalilauge erst 6,70, dann 4,10, darauf 2,74 Proc. in Lösung. Von mechanischem Durchgehen durch das Filter konnte keine Rede sein. 5 proc. Natronlauge löste 6,48 Proc., 5 proc. Natriumcarbonatlösung 3,84 Proc. Bei längerer Behandlung mit Natronlauge liefs sich alles in Lösung bringen. Das grobkörnige und staubfeine verhalten sich also auffällig verschieden. Das gröbere Pulver wird von Alkalicarbonaten gar nicht angegriffen, von Aetzalkalien wenig, das staubfeine war in Aetzalkalien stark und in Carbonaten noch ziemlich löslich. Gegen Michaelis ist also geltend zu machen, dafs eine Trennungsmethode, welche die bedeutende Löslichkeit des staubfeinen Quarzpulvers in Alkalien ignorirt, ohne Werth sein mufs; und es ist der Schlufs unvermeidlich, *dafs wir keine Methode zur genauen Trennung von quarzartiger und „anderer amorpher“ Kieselsäure besitzen.* Alle Kieselsäure ist also als „verbindungsfähig“ zu bezeichnen, indem diese Eigenschaft vom Zustande der mechanischen Zerkleinerung etc. abhängt. II. *Kieselsäurehydrate.* Das Versuchsmaterial wurde durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf Wasser hergestellt. An der Luft getrocknet, wurde es der Formel $3\,SiO_2,\ 2\,H_2O$ entsprechend gefunden in Uebereinstimmung mit Doveri und Frémy, während Rammelsberg keinen constanten Wassergehalt bemerkt hatte. Derselben Formel entsprach Kieselsäuregallerte, die acht Tage über concentrirter Schwefelsäure getrocknet war. Dagegen fand sich nach Trocknen bei 100° die Substanz von der Zusammensetzung $2\,SiO_2,\ H_2O$. Beide lösten sich leicht in 1 proc. Sodalösung. Trocknen bei 200° ergab $5\,SiO_2,\ H_2O$; bei 300° annähernd $9\,SiO_2,\ H_2O$, diese beiden waren schwerer, aber doch

noch vollständig in 1 proc. Sodalösung auf dem Wasserbade löslich. Geglüht löste sich die Kieselsäure nach mehrstündigem Kochen in 5 proc. Sodalösung. Unreine Kieselsäure erweist sich widerstandsfähiger als die hier verwendete reine, so dafs die Angabe von Michaelis über ihre Unlöslichkeit ebenfalls nicht zutrifft. III. *Opal.* Der 5,66 Proc. H_2O, 93,96 Proc. SiO_2 und 0,53 Proc. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ enthaltende Opal wurde wieder als gröberes Pulver und geschlämmt verwendet. Durch zweistündiges Kochen mit 10 proc. Aetzalkalilösungen wurden beide Arten völlig in Lösung gebracht, bei Digeriren auf dem Wasserbade nur bis 93 Proc. Durch 10 proc. Carbonatlösung wurden von dem gröberen Pulver 82 Proc., von den geschlämmten 90 Proc. in Lösung gebracht. 5 proc. Carbonatlauge löste 60 Proc. gegenüber 81 Proc. Das Unlösliche bestand — im Einklang mit Beobachtungen von Rammelsberg — aus sauren Silicaten, deren Menge gröfser war, wenn weniger reine Opale verwendet wurden. Da aber unreinere Opale in der Natur die häufigeren sind, so mufs man auf eine Trennung von Quarz und Opal durch alkalische Behandlung Verzicht leisten. IV. *Gemische von quarziger und amorpher Kieselsäure.* Es sollte eine, wenn auch nicht absolut genaue, so doch praktisch genügende Trennungsmethode ermittelt werden. Dazu wurden mit Aetzalkalien und mit Alkalicarbonaten behandelt 1. Bergkrystall und Opal, 2. quarzartige und gefällte, bei 110° getrocknete Kieselsäure, 3. gemischtkörniges Bergkrystallpulver. Es ergab sich folgender für die Analyse von Silicaten sehr wichtige Schlufs: *Bei der Aufschliefsung von feinst gebeutelten Materialien durch Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 110° kann man die quarzartige von der aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäure durch viertelstündige Behandlung mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung trennen, mit einem 0,2 Proc. der Gesammtkieselsäure nicht überschreitenden Fehler, welcher die abgeschiedene („verbindungsfähige“) Kieselsäure entsprechend zu hoch, den Quarz zu niedrig erscheinen läfst.* V. *Puzzolane und Trafs.* Hier wurde von Michaelis' Beobachtungen bestätigt, dafs Trafs ohne vorherige Aufschliefsung mit Salzsäure an Sodalösung sehr wenig, an Kalilauge aber sehr viel Kieselsäure abgiebt. Entgegen seinen Angaben wurde gefunden, dafs mit der Länge der Behandlung und der Concentration der Laugen die Menge der gelösten Kieselsäure sowohl wie diejenige der Thonerde stetig und in gleichem Verhältnifs zunimmt, $SiO_2 : Al_2C_3$ wie 2,3:1. Trafs besitzt also wenig oder gar keine freie „verbindungsfähige“ Kieselsäure. Analcim verhielt sich wie der Trafs von Harsfeld. Als ein Mittel

zur Bewerthung der hydraulischen Eigenschaften von Trafs und Puzzolan wird empfohlen ein zweistündiges Kochen oder sechsstündiges Digeriren auf dem Wasserbade mit 30proc. Kalilauge und Bestimmung der dabei in Lösung übergehenden Kieselsäure und Thonerde. *Cn.*

F. Wohltmann und H. Kratz. Ueber Böden aus Kamerun, Senegambien und Deutsch-Ostafrika und eine verbesserte Methode der Bodenanalyse [1]). — 450 g des durch ein 2 mm-Sieb gegebenen lufttrockenen Bodens werden mit 1500 ccm kalter Salzsäure (spec. Gew. 1,15) 12 Stunden stündlich umgeschüttelt; darauf läfst man über Nacht absitzen und verfährt in den folgenden 24 Stunden in derselben Weise. In dem Filtrat wird die Kieselsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt; da sich bei stark eisen- und thonerdehaltigen Böden durch Eindampfen unlösliche Verbindungen bilden, so werden zur Verhinderung derselben circa 10 g Chlornatrium beim Eindampfen zugesetzt. Der Kalk wird als Gyps gefällt, Eisen und Thonerde nach Glaser bestimmt. *Hf.*

Heinrich Propfe. Verfahren zur Gewinnung von Wasserglas [2]). — Nach dem Hauptpatente sollte Kochsalz mit Kieselsäure gemischt in Gegenwart eines Reductionsmittels mit Schwefelsäure behandelt werden. Dabei wurde Salzsäure als Nebenproduct gewonnen. Jetzt soll Alkalinitrat verwendet werden, jedoch mit dem Unterschiede, dafs das Reductionsmittel erst nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gemisch zugesetzt wird. Als Nebenproduct wird Salpetersäure gewonnen. *Cn.*

D. A. Péniakoff. Verfahren zur Herstellung von Alkalisilicaten oder Erdalkalisilicaten, sowie Chlor und Salzsäure [3]). — Ein Gemisch von Kieselsäure mit Sulfid und Sulfat eines Alkalis oder Erdalkalis wird erhitzt und nach folgender Gleichung das entsprechende Silicat der schwefligen Säure erhalten:

$$4SiO_2 + Na_2S + 3Na_2SO_4 = 4Na_2SiO_3 + 4SO_2.$$

Das Sulfid kann mehr oder minder durch ein Gemisch von Sulfat oder Kohlenstoff ersetzt werden, in welchem Falle neben der schwefligen Säure Kohlensäure entweicht. Auch kann das Sulfid ganz oder zum Theil durch Pyrite ersetzt werden. Die erhaltene schweflige Säure kann gebraucht werden, um Alkalichloride oder Erdalkalichloride in die entsprechenden Sulfide, Chlor oder Salzsäure zu zerlegen. *Cn.*

---

[1]) J. Landw. 44, 211—234. — [2]) Patentbl. 18, 272; D. R.-P. Nr. 91714 (Zusatzpat. zu D. R.-P. Nr. 89776). — [3]) Chem. Ind. 20, 343; Engl. Pat. Nr. 22037.

André Duboin. Sur une méthode de reproduction de silicates doubles de potasse et d'autres bases [1]). — Aehnlich wie Magnesium und Aluminium löst sich auch Beryllium in geschmolzenem Fluorkalium bei Gegenwart von Silicium auf und bildet ein dem Arragonit in der Form ähnelndes Mineral von der Zusammensetzung $2K_2O.3BeO.7SiO_2$ oder $2K_2O.3BeO.5SiO_2$. Halogenhaltige Silicate des Berylliums konnten nicht dargestellt werden. Mit Baryum wurden die Verbindungen $K_2O.2BaO.3SiO_2$ und $K_2O.7BaO.8SiO_2$ erhalten, die aber stets etwas Fluor enthielten. Mit Calcium bildeten sich stets Chlor oder Fluor enthaltende Silicate von verschiedener Zusammensetzung, die nur unvollständig zu isoliren waren. *Hz.*

G. H. Meeker. Ueber die Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacken [2]). — Die Zersetzung der in letzteren enthaltenen Silicate und das Unlöslichmachen der Kieselsäure gelingt viel leichter mit Schwefelsäure als mit Salzsäure, im ersteren Falle wird auch eine reinere Kieselsäure erhalten. *Brt.*

A. Leclère. Ueber die Analyse der Silicate [3]). — Die letzteren werden mit Bleioxyd geschmolzen, wobei schon in mäfsiger Hitze Verbindungen jenes Oxyds mit den Basen der Silicate entstehen. Wenn man nach seiner Vorschrift gereinigtes Bleioxyd anwendet und im Muffelofen erhitzt, so kann das Schmelzen in einem Platingefäfse geschehen. Wenn das Product mit wenigstens 10 Thln. eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure auf 40° erwärmt wird, so löst sich Alles bis auf einen Rückstand von Bleinitrat und Kieselsäurehydrat auf. Beim Verdünnen mit siedendem Wasser geht das Bleisalz in Lösung, während die gesammte Kieselsäure des Silicates hinterbleibt. Diese Säure wird nach dem Waschen und Glühen gewogen. Das Filtrat verdampft man zum Vertreiben der Hauptmenge der Salpetersäure, setzt Alkohol und so viel Salzsäure hinzu, dafs alles Blei ausfällt, verdampft das Filtrat und bestimmt dann die Basen. *Brt.*

G. Turi. Analyse einiger Abarten von Serpentin [4]). — Es wird über die mikroskopische und chemische Untersuchung einiger Serpentine aus Toscana berichtet. Dieselben enthielten Silicium, Eisen, Magnesium, bisweilen Chrom, Spuren von Calcium und von Natrium. *Brt.*

---

[1]) Compt. rend. 123, 698—700. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 370—374. — [3]) Compt. rend. 125, 893—894. — [4]) Gazz. chim. ital. 27, II, 82—86.

T. W. Clarke. Die Constitution der Silicate[1]. — Gegen die vom Verfasser auf Grund seiner praktischen Arbeiten mit E. A. Schneider gewonnenen Anschauungen hat bereits Brauns Bedenken erhoben, da aber in der vorliegenden Arbeit jene Auffassung auf alle Silicate übertragen wird, so sei an dieser Stelle wenigstens der Gedankengang klargelegt. Verfasser suchte die Constitution der Silicate zu eruiren, indem er dieselben mit verschiedenen Reagentien behandelte und die hierdurch verursachten Zersetzungsproducte studirte, also in entsprechender Weise, wie die complexeren organischen Verbindungen untersucht werden. Die natürlichen Silicate werden nun als einfache Verbindungen betrachtet, denn 1. sind sie sehr stabil; 2. entstehen dieselben Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen; 3. ist ihre Zahl auf wenige Hunderte beschränkt. Zur Ermittelung der Constitutionsformeln wurden die physikalischen Eigenschaften ermittelt und unter sich verglichen, ferner wurden die genetischen Verhältnisse sowie die Zersetzungsproducte in Rechnung gezogen. Führt alles dies, vermehrt um auf synthetischem Wege gewonnene Resultate, auf zwei oder drei Formeln, so gilt diejenige mit der höchsten Symmetrie, weil Symmetrie zur Stabilität führt, als mafsgebende. Verfasser verkennt nicht, dafs dieser Schlufsfolgerung blofs eine Wahrscheinlichkeit zukommt. Alle Silicate werden als Derivate folgender Säuren betrachtet: Orthokieselsäure, $[Si(OH)_3]$, Metakieselsäure, $[O{=}Si{=}(OH)_2]$, Dikieselsäure oder Diorthokieselsäure, $[(OH)_3{\equiv}Si{-}O{-}Si{\equiv}(OH)_3]$, und Trikieselsäure

$$\left[\begin{matrix}O\\(OH)\end{matrix}{>}Si-O-\underset{(OH)}{\overset{(OH)}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-Si{<}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right]$$

Normale Salze dieser Säure sind selten, gewöhnlich sind jene vielmehr sauer und die Wahl einer Formel hängt alsdann in hohem Grade von anderen Betrachtungen als der analytisch ermittelten Zusammensetzung ab. Bezüglich der bei der Discussion einer grofsen Anzahl von Mineralien sich ergebenden Unmenge von Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. *Cn.*

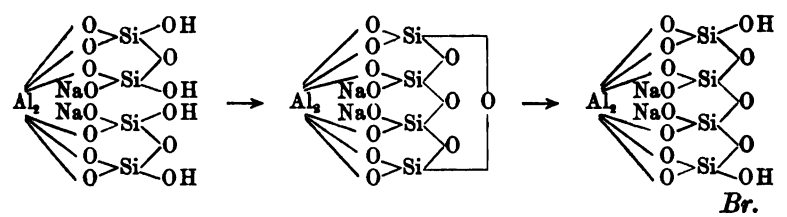
C. Lepierre. Analcime. Sa constitution[2]. — Verfasser fand die Zusammensetzung eines Analcims, welcher krystallographisch vom gewöhnlichen etwas abweichend war, zu:

54,29 Proc. SiO_2, 23,30 Proc Al_2O_3, 0,31 Proc. CaO,
13,84 Proc. Na_2O, 8,36 Proc. H_2O.

---

[1] Bull. of the U. S. Geological Survey Nr. 125, Washington 1895; Chem. Centr. 68, I, 396. — [2] Bull. soc. chim. 15, 561—565.

8,36 Proc. Wasser entsprechen etwa 2 Mol.: davon entwich bei 200° 3,90 Proc., bei 300° 3,92 Proc., bei 440° der Rest; d. h. die Substanz verliert bei 300° ihr erstes, bei 440° ihr zweites Molekül Wasser. Der Verfasser drückt dies durch folgende Constitutionsformeln aus:



Br.

F. W. Clarke[1]) besprach die *Constitution der Zeolithe.* — Ausgehend von den nahen Beziehungen zwischen Zeolithen und Feldspäthen leitet Clarke die Zeolithe ab von den Formeln $Al_4(SiO_4)_3$, $Al_4(Si_3O_8)_3$ u. s. w. Für *Albit* (I) und *Anorthit* (II) hatte er früher schon folgende Constitution angegeben:

$$\text{I.}\quad Al\begin{cases} Si_3O_8\equiv Na_3 \\ Si_3O_8\equiv Al \\ Si_3O_8\equiv Al \end{cases}
\qquad\qquad
\text{II.}\quad \begin{array}{l} Al\begin{cases} SiO_4\equiv Al \\ SiO_4\equiv Al \\ SiO_4=Ca \end{cases} \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; Ca \\ \qquad\;\; | \\ Al\begin{cases} SiO_4=Ca \\ SiO_4\equiv Al \\ SiO_4\equiv Al \end{cases} \end{array}$$

Aus den gleichen Grundformeln läfst sich nun auch ein grofser Theil der Zeolithe ableiten:

$$1.\ \begin{cases} Al_6X_6R'_6\,naq\ + \\ Al_2X_3R'_3\,naq \end{cases} \qquad 2.\ \begin{cases} Al_4X_6R'_{12}\,naq\ + \\ Al_2X_3R'_6\,naq \end{cases},$$

wobei das Constitutionswasser vernachlässigt wird und $X = SiO_4$ resp. Si_3O_8 ist; das erstere betrachtet Clarke gebunden als

$$\begin{cases} Al=(OH)_2 \\ H_2 \end{cases},$$

indem es *1 At. Al* substituirt. Clarke gelangt so zu folgenden Formeln:

Thomsonit, $Al_4(SiO_4)_6Ca_3(AlH_2O_2)_2H_4 . 3H_2O$,
Gismondin, $Al_2(SiO_4)_6Ca_3(AlH_2O_2)_4H_8 . 4H_2O$,
Edingtonit, wahrscheinlich $Al_6X_6Ba_3 . 12H_2O$, worin X ca. $^3/_4\,SiO_4$ u. $^1/_4\,Si_3O_8$,
Phillipsit, $Al_6X_6CaR'_4 . 15H_2O$; $R'=Na, K$; SiO_4 und Si_3O_8 in X wechselnd.

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 4/5, 522.

I. II. III.

$$\begin{array}{lll} \mathrm{Al}<^{Si_2O_5}_{Si_2O_5}>\mathrm{Ca} & \mathrm{Al}<^{Si_2O_5-R'}_{Si_2O_5-R'} & \mathrm{Al}<^{SiO_3}_{SiO_3}>\mathrm{Ca} \\ \quad >Si_2O_5 & \quad >Si_2O_5 & \quad >SiO_3 \\ \mathrm{Al}<^{Si_2O_5-H}_{Si_2O_5-H} & \mathrm{Al}<^{Si_2O_5-H}_{Si_2O_5-H} & \mathrm{Al}<^{SiO_3}_{SiO_3}>\mathrm{Ca} \\ \quad .\,6\,H_2O & \quad .\,6\,H_2O & \quad .\,6\,H_2O. \end{array}$$

Analcim erhält wegen seiner nahen Verwandtschaft mit Leucit die Formel:

$$\mathrm{Al}<^{SiO_3}_{SiO_3-Na} .\,H_2O.$$

Die thonerdefreien Mineralien *Apophyllit* (I), *Okenit* (II) und *Gyrolith* (III) leitet Clarke ab von der Dikieselsäure, $H_6Si_2O_7$:

I. II. III.

$$\begin{array}{lll} \quad Si_2O_7-H_4(CaOH) & \quad Si_2O_7-H_5 & \quad Si_2O_7-CaH_2 \\ Ca< & Ca< & Ca< \\ \quad Si_2O_7-H_4 & \quad Si_2O_7-CaH_2 & \quad Si_2O_7-H_4 \quad ; \\ Ca< & Ca< & Ca< \\ \quad Si_3O_7-H_4(CaOH) & \quad Si_2O_7-H_5 & \quad Si_2O_7-CaH_2 \end{array}$$

im Apophyllit vertritt *K* zum Theil die einwerthige Gruppe — (Ca.OH). Analog kann dem *Plombierit* die Formel $Ca_2(Si_2O_7)_3$ $Ca_3H_8 .\, 9\,H_2O$ zugeschrieben werden. *Sm.*

L. Franck. Untersuchung eines interessanten Hochofenerzeugnisses [1]). — In Esch a. d. Alzette (Luxemburg) fand sich am Herde eines Hochofens ein graues Sublimationsproduct, welches vom Verfasser auf seine Bestandtheile näher untersucht worden ist. Schon an der Bruchstelle liefs sich an diesem Sublimationsproduct die Anwesenheit von Titanverbindungen erkennen. Die Analyse ergab: Ferrocyanverbindungen, SiO_2-Verbindungen, verschiedenartige Sulfide, Phosphide, Arsenide, Carbide, Graphite, ein charakteristisches Cyanstickstofftitan, verunreinigte Diamanten, Kohlenstofftitanverbindungen. Aus dem Resultat seiner Untersuchung glaubt Verfasser schliefsen zu dürfen, dafs sich das Sublimationsproduct bei hoher Temperatur unter Druck allmählich abgeschieden hat. Der Graphit rührt nach Verfassers Meinung hauptsächlich aus den Cyanverbindungen her. Stickstoffverbindungen, hauptsächlich Cyanverbindungen, befördern die Krystallisation des Kohlenstoffs und der Carbide. *Fg.*

Charles E. Wait. Vorkommen von Titan [2]). — Es ist behauptet worden, dafs Titan weder im Thier- noch im Pflanzenreiche vorkäme, die Untersuchungen des Verfassers haben aber

[1]) Chem. Centr. 68, II, 378; Stahl u. Eisen 17, 449—455. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 402—404.

gezeigt, dafs dasselbe im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet ist. Der Gehalt der Asche an Titanoxyd betrug in:

Eichenholz	0,31	Proc.
Aepfel- und Birnbaumholz	0,21	„
Aepfeln	0,11	„
Kuherbsen	0,01	„
Baumwollensaatmehl	0,02	„
Jellico (Tenn.) bituminöse Kohle	0,69	„
Coal Creek (Tenn.) „ „	0,95	„
Pocahontas (Va.) „ „	0,94	„
Middelsborough (Ky.) „ „	0,83	„
Pennsylvania Anthracitkohle	2,59	„

Der starke Gehalt an Titan in den Kohlen kann allerdings auch theilweise aus den die Lagerstätte derselben umgebenden Gesteinen und Erde stammen. Verfasser hat Weller's Verfahren zur Bestimmung des Titans modificirt und gedenkt darüber noch zu berichten. *Ltm.*

A. Piccini. Ueber Alaune des Titansesquioxyds [1]). — Um Alaune zu erhalten, welche Titansesquioxyd enthalten, hat Verfasser Titansäurehydrat in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Cäsiumsulfat versetzt und der Einwirkung der Kathode ausgesetzt. Er hat so dunkle regulär-hemiëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $Ti_2(SO_4)_3 + Cs_2SO_4 + 24H_2O$ gewonnen. Verfasser weist darauf hin, dafs er die Absicht habe, die analogen Rubidium, Kalium und Ammonium enthaltenden Alaune darzustellen. *Ltm.*

J. Jas Morgan. The determination of titanic acid [2]). — Verfasser empfiehlt folgende Methode zur Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen, die auf einer Combination der Methode von Arnold mit der von Blair beruht. 1 g der Probe wird mit 1 g gelöstem Ammoniumphosphat vermischt in Salzsäure gelöst, und die Lösung zur Trockne verdampft, wobei das gesammte Titan als Eisenphosphotitanat zurückbleibt. Man löst den Rückstand in Salzsäure, verdünnt, filtrirt und wäscht mit heifser, stark verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, bis das Waschwasser eisenfrei ist. Der Rückstand wird getrocknet, im Platintiegel geglüht und mit der zehnfachen Menge Kaliumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze nimmt man mit heifsem Wasser auf, filtrirt vom Unlöslichen ab, wäscht sehr sorgfältig und glüht nach dem Trocknen im Platintiegel. Darauf werden 6 g Kaliumsulfat zu-

[1]) Gazz. chim. ital. 25, 542—543. — [2]) Chem. News 75, 134.

gefügt und eine halbe Stunde auf dunkle Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit 10 ccm Salzsäure und 50 ccm schwefliger Säure aufgenommen, filtrirt und mit heifsem Wasser gewaschen. Zu dem verdünnten Filtrat fügt man 20 g in Wasser gelöstes Natriumacetat und ein Sechstel seines Volumens Essigsäure und kocht wenige Minuten. Die abgeschiedene Titansäure wird abfiltrirt, mit Essigsäure gewaschen, getrocknet und nach dem Glühen als TiO_2 gewogen. — Gufseisen wird auf Zusatz des Ammoniumphosphats zuerst mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, dann wird mit Salzsäure aufgenommen, nochmals eingedampft und sonst, wie oben angegeben, weiter behandelt. *Mt.*

Joseph Barnes. Titanoxyd als eine Beize für Wolle nebst einer Notiz über Zirkon- und Ceroxyd [1]). — Verfasser hat schon früher das Titanoxyd als Beize für Baumwolle in der Färberei empfohlen. Diese seine Angabe scheint bisher wenig Beachtung gefunden zu haben, wahrscheinlich weil das Titanoxyd als Beize für Baumwolle keinen Vorzug vor den allgemein üblichen Beizen besafs und man andererseits auch wohl der Ansicht war, dafs Titan ein viel zu seltenes Element für derartige Zwecke sei. Verfasser empfiehlt nun neuerdings das Titanoxyd als Beize für Wolle, er verwendet das Titan in Form des Oxalates oder besser des Tartrates und bereitet die Tartratbeize wie folgt: 20 g wasserfreies Titanchlorid werden mit 80 g Weinstein und 50 ccm Wasser gemischt, die Mischung dann auf dem Wasserbade bis zu einem klaren, zähen Rückstande eingeengt, dessen Gewicht nach dem Erkalten 113 g betrage. 20 bis 25 g dieses Beizmittels werden auf je 100 g Wolle verwendet und kocht man die Lösung des Beizbades ca. zwei Stunden. Verfasser hat mit verschiedenen Farbstoffen auf der gebeizten Wolle Färbungen gemacht, so mit Alizarin, Coeruleïn, Tannin, Salicylsäure, Campecheholz etc. Mit Ausnahme derjenigen Färbung, die man mit Salicylsäure erhält, widerstehen alle Färbungen der Einwirkung von verdünnter Mineralsäure und von Seife. Aus weiteren Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs sich auch Zirkonoxyd an Stelle von Titanoxyd als Beize verwenden läfst, nicht brauchbar ist zu diesem Zwecke hingegen das Ceroxyd. *Tr.*

B. Hasselberg. Notiz über die chemische Zusammensetzung des Minerals Rutil [2]). — Verfasser hat eine grofse Anzahl von Rutilvorkommen spectrographisch untersucht und fand hierin Chrom und Vanadium in den Rutilen von Langöe, Losteshagen,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 420—422. — [2]) Chem. News 76, 102—104.

Käringbricka, Tachonaga, Yrieix, Freiberg und Castilien. Auch Vorkommen von Krageröe, Miask und Arkansas zeigten schwache Va-Linien. In einem Anatas vom Binnenthal in der Schweiz konnte kein Va nachgewiesen werden. Merkwürdig ist es, dafs das Vorkommen von Vanadium offenbar im Zusammenhange steht mit dem höheren Gehalte an Chrom. *Mr.*

W. B. Giles. Vanadin im Rutil[1]). — Gegenüber Hasselberg[2]) weist Verfasser nach, dafs schon vor 30 Jahren St. Claire Deville[3]) das Vorhandensein von Vanadin und Molybdän im Rutil nachgewiesen hat. In einer Varietät von St. Yrieix konnten in 100 g Rutil 0,323 g Va und 0,486 g Mo nachgewiesen werden. Vanadin wurde dann auch im Bauxit, in Thonen, im Cerit, Kryolith, Smaragd und anderen Körpern festgestellt. Cerit enthält Te und Ti, Wolfram Tantalsäure, Cryolith Niobsäure. *Mr.*

F. P. Dunnington. Distribution of titanic oxide upon the surface of the earth[4]). — Der Verfasser giebt zunächst eine Reihe von Titanbestimmungen wieder, die von ihm vor einiger Zeit in Bodensorten aus verschiedenen Ländern und Welttheilen ausgeführt worden sind, und die er ausführlicher im Decemberheft des American Journal of Science, Jahrgang 1891, veröffentlicht hat. Als Resultat von 80 Analysen ergab sich damals, dafs der Titangehalt der von ihm untersuchten Proben im Durchschnitt 0,63 Proc. beträgt. Nur für die Sandwichinseln wurde der hohe Gehalt von 3,17 Proc. Titandioxyd gefunden. Dafs diese Verbreitung des Titans in der Erdkruste bis dahin unbeachtet geblieben ist, glaubt der Verfasser dadurch erklären zu können, dafs man bei den Analysen keinen Werth darauf legte, das Titan von dem ihm analytisch nahestehenden Aluminium zu trennen, und auch dadurch, dafs die von Weller (Ber. 25, 2592) angegebene Reaction zum Nachweis des Titans (Ueberführung in Titantrioxyd durch Wasserstoffsuperoxyd) etwas unzuverlässig sei. Es werden nunmehr vom Verfasser eine Reihe weiterer Analysen mitgetheilt (34), aus denen sich im Durchschnitt ein Titansäuregehalt von 0,475 Proc., bezogen auf lufttrockene, und 0,512 Proc., bezogen auf geglühte Analysensubstanz ergiebt. Durch einen aufserordentlich hohen Gehalt an Titan (3 Proc. Titandioxyd) zeichnet sich die Insel St. Helena aus. Als Mittel aus allen vom Verfasser ausgeführten Analysen ergiebt sich für die lufttrockene Substanz 0,57 Proc. und für die geglühte 0,66 Proc. Titandioxyd. *Br.*

---

[1]) Chem. News 76, 137. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. 49, 210. — [4]) Chem. News 76, 221—222.

Georg Berg. Ueber eine Verbindung der Titansäure mit Aepfelsäure [1]). — Titansäure giebt mit einer grofsen Reihe organischer Verbindungen Niederschläge, die aber sämmtlich amorph sind mit Ausnahme des mit der Aepfelsäure und deren Salzen gebildeten Niederschlages. Dieser ist weifs, krystallinisch und besteht aus sehr kleinen doppelbrechenden Säuren. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $2\,TiO_2 . C_4H_6O_5 + 6\,H_2O$. Diese Verbindung ist recht beständig. Beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser wird sie nur langsam zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen langsam, concentrirte Salzsäure schnell, Aetzalkalien lösen sofort unter Abscheidung von Titansäure. Leitet man über die ihr Krystallwasser enthaltende Verbindung Ammoniak, so verliert die Verbindung $3\,H_2O$ und es treten statt dessen $3\,NH_3$ ein, von denen $1\,NH_3$ an der Luft leicht abgegeben wird. Die Zusammensetzung entspricht dann der Formel $2\,TiO_2 . C_4H_6O_5 . 2\,NH_3 + 2\,H_2O$. Die Titansäure-Aepfelsäure-Verbindung ist zweiwerthig und zu den wenig beständigen complexen Säuren zu zählen. *Cn.*

L. M. Dennis und A. E. Spencer [2]) haben das *Zirkoniumtetrajodid* [3]) dargestellt. — Um metallisches *Zirkonium* zu gewinnen, wurde zunächst Zirkoniumdioxyd (1 Mol.) mit Magnesiumpulver (2 At.) im Wasserstoffstrom erhitzt [4]). Das resultirende *schwarze* Pulver kochte man mit concentrirter Salmiaklösung, ferner mit 12 proc. Salzsäure aus; nach dem Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser, sowie mit Alkohol und Aether, besafs das im Wasserstoffstrom getrocknete Pulver die Zusammensetzung: Zr = 80,670, Si = 0,807, Mg = 0,117, H = 0,362, O (Diff.) = 18,004; dasselbe bestand also hauptsächlich aus *Zirkoniummonoxyd*; beim Ueberleiten von Wasserstoff und Joddampf über das erhitzte Pulver trat anscheinend keine Bildung eines Jodids ein. Es wurde daher zur Gewinnung von metallischem Zirkonium weiterhin die Methode von Berzelius [5]) angewandt. Das nöthige *Kaliumzirkonfluorid* erhielt man aus Zirkon [6]) und reducirte das-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 328—330. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. [3] 18, 673. — [3]) Vgl. Mellis, JB. f. 1870, S. 328; Hinsberg, Ann. Chem. 239, 253; Bailey, Chem. News 60, 8. — [4]) Ber. 23, 2664; 24, 888. — [5]) Pogg. Ann. 4, 117. — [6]) Feinst gepulvertes Zirkon wurde so lange mit Salzsäure behandelt, bis jede Eisenreaction verschwunden war. Das getrocknete weifse Pulver wurde nun mit der vierfachen Menge Soda gemischt, verschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Salzsäure eingedampft, sowie bei 120° getrocknet. Man nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, sättigt das Filtrat mit schwefliger Säure und fällt mit Hülfe

selbe im eisernen Tiegel mit metallischem Natrium. Nach dreistündigem Erhitzen unterhalb Rothgluth liefs man erkalten und fand beim Aufschrauben des Tiegels eine so harte Masse, dafs dieselbe herausgemeifselt werden mufste. Die Masse wurde mit Wasser angerührt, das gebildete Zirkonoxyd mit Wasser abgeschlämmt, der Rückstand hierauf mit verdünnter Salzsäure bei 40° digerirt, worauf nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether ein schwarzes amorphes Pulver von reinem [1]) *Zirkonium* resultirte. Ueber letzteres leitete man in einem besonderen Apparate bei heller Rothgluth ein Gemisch von trockenem, reinem Wasserstoff und Jodwasserstoff [2]), und liefs das Ganze schliefslich im Wasserstoffstrom erkalten. Es zeigte sich, dafs das schwarze Zirkonium sich in ein hellgraues Pulver verwandelt hatte, das nur sehr wenig Jod enthielt, dafs ferner ein *amorphes* und ein *krystallines* Sublimat sich gebildet hatte. Ersteres bestand hauptsächlich aus Jod und Eisen, die Krystalle aber waren das gesuchte *Zirkoniumtetrajodid*, $Zr J_4$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, welches den Körper *nicht* zersetzt, unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Krystalle unter Auflösung; concentrirte Salpetersäure zersetzt beim Kochen theilweise. Die Krystalle selbst bilden mikroskopische, durchsichtige, farblose Würfel. Erhitzen im Wasserstoffstrom zerlegt die Krystalle gleichfalls in Jod und Zirkonium, an der Luft erhitzt, schmelzen dieselben unter Sublimation, das Zirkoniumtetrajodid gleicht daher in seinen Eigenschaften viel mehr dem Tetrafluorid, als dem Tetrabromid und Tetrachlorid, welch letztere durch Wasser zersetzt werden und hygroskopisch sind. *Sm.*

H. L. Wells and H. W. Foote. On the Double Fluorides of Zirconium with Lithium, Sodium and Thallium [3]). — Ueber die Doppelfluoride von Zirkon und Lithium, Natrium und Thallium. — Aus der von den Verfassern früher (Sill. Am. J. [4] 1, 18) gebrachten Untersuchung der Cäsiumzirkonfluoride hatte sich beim Vergleich dieser und mit den entsprechenden Natriumsalzen eine Regel ergeben. Die Fluoride mit kleinerem Molekulargewicht gaben Typen

---

von Ammoniak *basisches Zirkonsulfit*, dessen Ausfällung auf gleiche Weise mehrmals wiederholt wurde. Das reine basische Salz löste man in Salzsäure, fällte Zirkonhydroxyd mit Ammoniak, löste das gut gewaschene Hydroxyd in Flufssäure und gab die nöthige Menge Kaliumfluorid hinzu. — [1]) Dasselbe enthielt nur eine Spur Natrium und Eisen. — [2]) Das *Jodwasserstoffgas* wurde dargestellt nach der Methode von Merz und Holzmann, Ber. 22, 867 und zwar mit sehr gutem Erfolg. — [3]) Sill. Am. J. [4] 3, 466—471.

mit einer relativ gröfseren Zahl dieser Moleküle, während die Fluoride von höherem Molekulargewicht sich mit mehr Zirkonfluorid als die anderen verbanden. Diese Regel wurde jetzt für Lithium-, Natrium- und Thalliumzirkonfluoride geprüft. Sie wurde für die dargestellten Lithiumsalze noch als zutreffend erkannt, nicht aber für die anderen, so dafs sie also keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Dargestellt wurden an Salzen $2LiF.ZrF_4$ und $4LiF.ZrF_4.{}^3/_2H_2O$. Ferner $2NaF.ZrF_4$ und $5NaF.2ZrF_4$. Endlich $TlF.ZrF_4.H_2O$ nebst $TlF.ZrF_4$ und $5TlF.3ZrF_4.H_2O$. *Cn.*

A. Müller-Jacobs[1]) stellt *Zirkoniumtannat* her durch Zufliefsenlassen einer heifs gesättigten Lösung von Gerbsäure zu einer siedenden Lösung eines Zirkoniumsalzes; der Niederschlag wird nach dem Filtriren mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und hierauf bei einer passenden Temperatur getrocknet. *Sm.*

F. P. Venable und Thomas Clarke[2]) führten *Studien über die Zirkonate aus.* — Die Darstellung von Zirkonaten wurde nach folgenden Methoden versucht: I. Schmelzen von Zirkondioxyd und der Base mit Bortrioxyd (Ebelmen); II. Schmelzen von Zirkondioxyd mit Alkalicarbonaten (Hjortdahl); III. Schmelzen von Zirkondioxyd mit Alkalihydroxyden etc.; IV. Schmelzen von Zirkondioxyd mit Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden (Hjortdahl); V. Fällung von Zirkonsalzlösungen mit Alkalihydroxyden (Watts); VI. Lösen von Zirkonhydroxyd in starken Alkalilaugen und Fällen durch Verdünnung oder Neutralisation mit einer Säure. Da Bortrioxyd in der Schmelzhitze Zirkonerde *nicht* auflöst, blieb Methode I. resultatlos. II. Beim Schmelzen mit *Natriumcarbonat* bilden sich nur kleine Mengen von *Zirkonaten*[3]), während mit *Kaliumcarbonat* eine Reaction lediglich in ganz geringem Mafse eintritt. III. Wird hingegen bei 100° getrocknete Zirkonerde mit *Natriumhydroxyd* geschmolzen, so löst sich eine beträchtliche Menge im Alkali auf. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser alkalifrei gewaschen, hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei das unangegriffene, durch die hohe Temperatur krystallin gewordene Zirkondioxyd hinterbleibt. In der salzsauren Lösung wird Zirkon, alsdann das Alkali quantitativ bestimmt. Die Resultate schwanken zwischen den Formeln $(ZrO_2)_5.Na_2O$ und $(ZrO_2)_8.Na_2O$; diese Thatsache kann als Neigung des Zirkondioxyds zur Bildung von „*Polyzirkonaten*“ auf-

[1]) Chemikerzeit. 20, 364; Amer. Pat. Nr. 558197. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 434. — [3]) In zwei Fällen entsprach das Product annähernd der Zusammensetzung $(ZrO_2)_3(Na_2O)_2$.

gefafst werden, liefse sich aber auch durch eine weitgehende Zersetzung des normalen Alkalizirkonats beim Auswaschen mit Wasser erklären. Schmelzen mit *Kaliumhydroxyd* führt zu Salzen, schwankend zwischen den Formeln $(ZrO_2)_3 . K_2O$ und $(ZrO_2)_5 . K_2O$. Bei anderen Schmelzversuchen wurde an Stelle der verdünnten Salzsäure verdünnte Essigsäure[1]) verwendet; man erhielt so ein Kaliumsalz, nahe der Formel $(ZrO_2)_3 . K_2O$. Ferner reagirt *Lithiumcarbonat* beim Schmelzen kaum mit Zirkondioxyd; *Lithiumhydroxyd* aber ergab das Salz $(ZrO_2)_2 . Li_2O$. Die *Oxyde der alkalischen Erden* und *Magnesiumoxyd* liefern beim Schmelzen mit Zirkondioxyd die Salze $ZrO_2 . CaO$, $ZrO_2 . SrO$, $ZrO_2 . BaO$, $ZrO_2 . MgO$. IV. Beim Schmelzen von Zirkonerde mit *Alkalichloriden* und den *Chloriden der alkalischen Erden* findet nur geringe oder gar keine Einwirkung statt, aufser in dem Falle, dafs das Chlorid durch Glühhitze in das betreffende Oxyd übergeführt würde. V. Gefälltes Zirkonhydroxyd hält sowohl Ammoniak, als auch Alkalihydroxyde energisch fest, durch fortgesetztes Auswaschen lassen sich jedoch diese Körper entfernen, so dafs von einer Salzbildung nicht die Rede sein kann. VI. Zirkonhydroxyd löst sich merklich in starken Alkalilaugen:

50	proc.	Kalilauge	löst	per	Cubikcentimeter	. . . . .	0,00233 g ZrO_2
33	„	„	„	„	„	. . . . .	0,00097 „ „
25	„	„	„	„	„	. . . . .	0,00075 „ „
12	„	„	„	„	„	. . . . .	0,00009 „ „
33	„	Natronlauge	„	„	„	. . . . .	0,00245 „ „
25	„	„	„	„	„	. . . . .	0,00120 „ „
12	„	„	„	„	„	. . . . .	0,00050 „ „

Eine mit Zirkonhydroxyd gesättigte alkalische Lösung giebt sowohl beim Verdünnen mit Wasser, als auch beim Neutralisiren einen Niederschlag; letzterer besteht wesentlich aus Zirkonhydroxyd, welches noch 1,15 bis 3,94 Proc. Alkali enthält, das allerdings durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Bei Versuchen der Herstellung von Doppelzirkonaten wurde ein Calciumzirkonat erhalten, in welchem ein kleiner Theil des CaO durch K_2O ersetzt war, aufserdem im *Kaliumaluminiumzirkonat* mit 72,38 Proc. ZrO_2, 7,66 Al_2O_3 und 20,00 K_2O. *Sm.*

Aus den Verhandlungen über die *Welsbach-Patente vor den englischen Gerichtshöfen*[2]) ist zu entnehmen, dafs die gemäfs dem Verfahren Dellwik hergestellten Glühstrümpfe nach dem Ver-

---

[1]) Diese Methode wurde auch bei der Herstellung der Salze der alkalischen Erden und der Magnesia befolgt. — [2]) J. Frankl. Inst. 142, 150, 848.

glühen des durchtränkten Gewebes aus Aluminiumoxyd, Zirkondioxyd und Chromoxyd bestehen. *Sm.*

Marc Delafontaine. On the Separation of Thoria from Zirconia[1]. — Ueber Trennung des Thors vom Zirkon. — Die gepulverte Mischung (Erz oder Oxyde) wird im Platintiegel mit ihrem doppelten Gewicht von saurem Kaliumfluorid geschmolzen. Das Zirkon wird als K_2ZrFl_6 von der festgewordenen Masse durch siedendes Wasser, das einige Tropfen Flufssäure enthält, getrennt. Die unlöslichen Fluoride werden mit Schwefelsäure zersetzt. Die Sulfate werden in Wasser gelöst und mit Oxalsäure gefällt; die Oxalate werden mit heifser gesättigter Lösung von Ammoniumoxalat behandelt, dabei wird Thorium gefällt, während Cer in Lösung bleibt. Zirkon wird durch Ammoniak aus der Fluorverbindung gefällt: Wenn Titan zugegen war, so erhält man es als Fluortitanat, das in Wasser löslich ist. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird dieses vom Zirkon getrennt. *Cn.*

Buddëus und Preufsner. Anreicherung von Monazitsand[2]. — Der Sand wird zerkleinert und darauf in geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron gebracht. Hierbei wird dem Monazit unter Entwickelung von Wasserdampf die gesammte Phosphorsäure entzogen. Titaneisen und Zirkon bleiben unverändert. Es hinterbleibt also beim Festwerden ein Gemenge dieser mit dem feinen Pulver der Oxyde von Cer, Lanthan, Didym und Thor, dazu phosphorsaures Natron oder Kali mit unverändertem Aetznatron oder Aetzkali. Die phosphorsauren und Aetzalkalien gehen beim Auslaugen mit heifsem Wasser in Lösung. Aus dieser krystallisirt das dreibasische phosphorsaure Alkali. Die Lauge wird eingedampft, der Rückstand geschmolzen und das Schmelzproduct mit alkalisch gemachtem Wasser aufgerührt und darauf werden die leichteren phosphorsäurefreien Oxyde von dem Titaneisen und Zirkon abgeschlämmt. Der das Thoroxyd enthaltende Schlamm wird mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, wobei die Cerbasen in Lösung gehen, während das Thoroxyd durch das Schmelzen mit Aetznatron in einen Zustand übergegangen ist, dafs es von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird. Der zuletzt erhaltene Schlamm wird zur Herstellung der reinen Thorpräparate in den Handel gebracht. *Cn.*

Michael Fronstein und Julius Mai. Verfahren zur Gewinnung eines ca. 50 Proc. Thorerde enthaltenden Materials aus

[1]) Chem. News 75, 230. — [2]) D. R.-P. Nr. 95061; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 738—739.

Monazitsand [1]). — Man schliefst den Monazitsand in bekannter Weise mit concentrirter Schwefelsäure auf und fällt aus der verdünnten Lösung die oxalsauren seltenen Erden aus. Durch Glühen derselben bilden sich die betreffenden Oxyde, die man mit Salzsäure befeuchtet und darauf so lange erhitzt, bis aller Geruch nach Salzsäure verschwunden ist. Nimmt man den Rückstand mit kaltem Wasser auf, so bleibt ein etwa 50 Proc. Thorerde enthaltendes Material zurück. *Cn.*

G. P. Drofsbach. Ueber die sogenannte Luminescenz [2]). — Die Thatsache, dafs reines Thoroxyd in einer Bunsenflamme schwach leuchtet, dafs aber ein Gehalt von $^1/_2$ bis 1 Proc. Ceroxyd das Licht um das zehn- bis zwölffache verstärkt, ist nicht in katalytischen Wirkungen des Cers begründet, sondern auf Resonanz zurückzuführen. Die Schwingungen der Thoroxydmoleküle sind nicht denen der Bunsenflamme synchron, dagegen macht Ceroxyd beide Schwingungen synchron. *Hf.*

C. Killing. Ueber Gasglühlicht [3]). — Auf Grund eingehender Studien kommt Verfasser zu dem Schlusse, dafs nur solche Elemente als Lichterreger im Thoroxydskelet wirken, die mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen, ihre Wirkung ist eine katalytische, indem sie als Sauerstoffüberträger dienen. Cer kann daher nicht durch Ytter- oder Erbinerde, die nur eine Oxydationsstufe haben, wohl aber durch Uran, Gold und die übrigen Elemente der Platingruppe ersetzt werden. Eine molekulare Mischung der beiden Oxyde ist nicht nöthig, da es gleichgültig bleibt, ob man mit einem Gemisch oder mit den Componenten nach einander imprägnirt. Die Umsetzung von Wärme in Licht ergab sich aus dem Versuche, dafs eine blaue Bunsenflamme 1 Vol. Wasser auf 21,9°, mit Thorkörper auf 19,7° und Cer-Thorkörper auf 16,2° erwärmte. Obgleich auch die Oxyde des Fe, Mn, Co, Mo, Ni, Va, Wo als Katalyt wirken, kommt für den praktischen Gebrauch doch in erster Linie die Flüchtigkeit des Oxydes in Betracht. Aus einem anfangs prachtvoll aufleuchtenden Glühkörper von 0,6 g Thoroxyd und 0,0009 g Cr_2O_3 ist nach einer viertel Stunde alles Cr verdampft. Die Bedeutung des Cers liegt in der aufserordentlich geringen Flüchtigkeit des Oxyds, die des Thoroxyds in seiner enormen Oberflächenausdehnung und seiner geringen specifischen Wärme. *Mr.*

---

[1]) Patentbl. 18, 625; D. R.-P. Nr. 93940. — [2]) J. f. Gasbel. 40; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 324. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 214; J. f. Gasbel. 39, 697—699.

C. Killing. Die Hypothese des Gasglühlichtes[1]. — Der Verfasser glaubt, dafs im Gasglühlicht neben einem indifferenten, leicht zu Weifsgluth erhitzbaren Körper noch ein anderer zugegen ist, der als Sauerstoffüberträger wirkt und so eine hohe Verbrennungstemperatur bewirkt. Letztere Rolle wird den Ceroxyden zuertheilt. Doch auch katalytisch wirkende Metalle der Platingruppe sollen dazu befähigt sein. *v. Lb.*

H. Bunte. Zur Theorie des Gasglühlichtes[2]. — Der Verfasser glaubt, dafs die starke Leuchtkraft des Auerlichtes von einer katalytischen Wirkung des Ceroxyds, welche die Verbrennung begünstigt und so die Temperatur erhöht, komme. Das Thoriumnitrat müsse zugesetzt werden, damit es bei seiner Zersetzung ein schwammiges Gemenge von Ceroxyd und Thoriumoxyd erzeugt, weil sonst das Ceroxyd sintert. Auch wird eine viel gröfsere Menge Ceroxyd im Auerbrenner zum Glühen gebracht, als Kohlenstoff in einer gewöhnlichen Gasflamme von gleichem Gasverbrauch. *v. Lb.*

Gerhard Krüfs. (Aus dem Nachlafs herausgegeben von W. Palmaer.) Zur Chemie des Thoriums[3]. — Thoriumhydrat wird dargestellt, indem man festes Sulfat mit Ammoniak unter Erwärmen und Umrühren behandelt. Das entstandene schwere Pulver wird mit verdünntem Ammoniak gekocht, decantirt und ausgewaschen. In dem Hydrat kann dann keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden. Thoriumchlorid, $ThCl_4 + 7H_2O$, wurde dargestellt, indem mit Ammoniak gefälltes und vollständig mit kochendem Wasser ausgewaschenes Thoriumhydroxyd zunächst mit Alkohol gewaschen, dann damit aufgeschlämmt und in einer Volhard'schen Vorlage mit Salzsäuregas behandelt wurde. Das schliefslich erhaltene krystallisirte Salz wurde von Palmaer untersucht, es entsprach $ThCl_4 + 7H_2O$. Krystallalkohol konnte nicht gefunden werden. Das Salz zerfliefst an der Luft und verwittert im Exsiccator, wobei aufser Wasser auch Salzsäure abgegeben wird. Bis zum wasserfreien Chlorid konnte man nicht gelangen. In Wasser ist das Salz leicht löslich mit saurer Reaction, von kaltem Alkohol bedarf es zur Lösung nur des gleichen Gewichts. Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether gefällt, aber nicht vollständig. Thoriumoxychlorid versuchte Krüfs auf verschiedene Weise vergeblich darzustellen. Weder Thoriumchlorid noch Hydrat lieferten — im Salzsäurestrom

---

[1] J. f. Gasbeleucht. 40, 339—340; Chem. Centr. 68, II, 8. — [2] Dingl. pol. J. 306, 143. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 14, 361—366.

oder Chlorstrom erhitzt — das Oxychlorid. Die erhaltenen Producte waren von wechselnder Zusammensetzung. Die Existenz basischer Thoriumsalze ist aber nicht zweifelhaft. Man kann zu basischem Nitrat gelangen durch Auflösen von Thorerdehydrat in säurefreier Thoriumnitratlösung, ebenso auch durch Erhitzen von 1 Mol. Thoriumhydrat mit etwa 2 Mol. Salpetersäure. *Cn.*

Joseph Lesinsky und Charles Gundlich. Ueber Thoriumverbindungen [1]). — Der eine der Verfasser hat bereits die Darstellung von krystallisirtem Thoriumbromid, $ThBr_4 + 10H_2O$, beschrieben. Da das Präparat aber Spuren von freiem Brom und Cer enthalten hatte, so sollte noch die Darstellung des reinen Salzes ausgeführt werden. Es wurde dazu aus reinem Nitrat mit Ammoniak das Hydroxyd gefällt, nach mehrmaligem Decantiren mit heifsem Wasser ausgewaschen, dann in frisch destillirter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure im Dunkeln eingedunstet. Die Analyse ergab $ThBr_4 + 8H_2O$. Das Salz ist sehr löslich in Alkohol und Wasser. Bei 100° schmilzt es in reinem Krystallwasser und giebt erst bei beträchtlich höherer Temperatur sein gesammtes Wasser ab. Krystallisirtes Jodid wurde zwar erhalten, konnte aber nicht analysirt werden, weil sich am Lichte sofort freies Jod ausschied. *Cn.*

H. Moissan et A. Étard. Préparation et propriétés du carbure et de la fonte de thorium [2]). — Darstellung und Eigenschaften des Thoriumcarbids und geschmolzenen Thoriums. Zur Herstellung von reinem Thoriumoxyd wird Orangit, ein wasserhaltiges Thoriumsilicat, fein gepulvert, mit kochender Salzsäure behandelt und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Thorium und die seltenen Erden fallen aus. Eisen, Calcium und Magnesium werden durch Auswaschen entfernt. Das Gemenge der Oxalate wird mit Ammoniumoxalat behandelt, wodurch Thorium in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure gefällt. 73 g Thoriumoxyd werden mit 6 g Zuckerkohle gemischt, aus der Mischung kleine Cylinder geformt und diese starkem Druck ausgesetzt. Ein Strom von 900 Amp. und 50 Volt vollzieht dann die Reduction in vier Minuten. Man erhält kleine, durchscheinende, gelbe Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel C_2Th entspricht. Das Carbid zersetzt Wasser in der Kälte unter Entwickelung eines Gasgemisches von Acetylen, Methan, Aethylen und Wasserstoff. Metallisches Thorium wird erhalten, wenn man

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 81—83. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 12, 427—432.

unter denselben Bedingungen wie vorher ein Gemisch erhitzt, welches der Gleichung $ThO_2 + 2C = Th + 2CO$ entspricht. Das Product zeigt metallischen Bruch, ist glänzend, erinnert in der Farbe an das Titan, zuweilen ist es ein wenig gelber, was von etwas Nitrid herrührt. Die Schmelze ist hart, ritzt Glas, aber nicht Quarz und giebt am Stahl Funken; sie läſst sich mit Rubinpulver schleifen. Im Chlorstrom verbrennt das Metall heftig, ebenso in Brom und Jod. Es entzündet sich auf geschmolzenem Kaliumchlorat. Die Schmelze zersetzt Wasser in der Kälte wie das Carbid, jedoch weniger heftig. Die Analyse ergab Th = 91,16, C = 7,83, N = 0,88. *Cn.*

B. Kosmann. Abscheidung von Thoriumhydrat bezw. -nitrat aus den Rohmaterialien[1]). — Das Rohmaterial — der Monazitsand — wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen und die Rohlauge, welche Sulfat- und Phosphatverbindungen enthält, mit Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag wird theilweise in Salzsäure gelöst und darauf Schwefelwasserstoff zugesetzt. Die Didymsalze scheiden sich krystallisirt ab, auſserdem ein Schlamm, der aus Thonerde-, Eisenphosphat und Schwefelzinn besteht. Die hiervon abgeheberte Lauge wird mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, sowie mit einer sauren Lösung von Ammoniumnitrat und darauf mit Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dieser besteht aus phosphorsaurer Thonerde und Thoriumhydrat. Die Trennung der Phosphate vom Thoriumhydrat erfolgt mit Oxalsäure, die Thoriumoxalat fällt, oder mit Ammoniak und Essigsäure, wobei die Phosphate gefällt werden. *Cn.*

R. Fresenius und E. Hintz[2]) berichteten *über die Untersuchung der Thornitrate des Handels und die Trennung von Thorerde und Ceroxyd.* — Um die Frage zu entscheiden, ob das in den für Gasglühlicht im Jahre 1895 hergestellten „Glühstrümpfen“ vorhandene *Ceroxyd* von der zur Herstellung dienenden *Thorerde* nicht getrennt resp. letzterer beigemischt wurde, stellten R. Fresenius und E. Hintz die Zusammensetzung verschiedener *Glühkörper* gemäſs den bis zu diesem Zeitpunkt bekannt gewordenen analytischen Methoden fest:

[1]) D. R.-P. Nr. 90652; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 161. — [2]) Zeitschrift anal. Chem. [4/5] 35, 525.

Lieferanten:	F. H. Aschner u. Co., Berlin	C. H. Stobwasser u. Co., Berlin	F. Butzke u. Co., Berlin	Emil Billert, Berlin	Horrwitz u. Saalfeld, Berlin	C. Kramme, Berlin	Friedr. Siemens u. Co., Berlin	Meteor, Berlin	S. Salzmann, Berlin	Neue Gasglühlicht A.-G., Berlin	Fritz Trendel
Thorerde .	0,5664	0,5134	0,3095	0,3283	0,6826	0,5002	0,7785	0,5699	0,5338	0,5456	0,5185 g
Ceroxyd . .	0,0035	0,0071	0,0065	0,0028	0,0026	0,0040	0,0056	0,0070	0,0073	0,0045	0,0049
Yttererde .	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neodymoxyd	—	—	0,0032	0,0012	Spur	—	Spur	—	—	—	0,0004
Zirkonerde .	—	Spur	—	—	—	0,0005	Spur	—	—	Spur	—
Kalk	0,0061	0,0034	0,0014	0,0015	0,0043	0,0039[1])	0,0016	0,0023	0,0016	0,0008	0,0034
Magnesia .	0,0004	0,0007	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	0,0002	0,0005	0,0009	0,0003	0,0007
Summa .	0,5778	0,5246	0,3210	0,3343	0,6901	0,5092	0,7859	0,5797	0,5436	0,5512	0,5279

Zum Vergleich wurden Handelsproben von *Thornitrat*, die aus der Zeit vom März bis October 1895 stammten, analysirt[2]) und zwar enthielten 100 g Thornitrat:

Lieferant:	E. Merck[3])	E. de Haën	E. de Haën
Thorerde	47,2600[4])	46,2066	44,9410 g[4])
Ceroxyd	0,0885	0,0463	0,0910
Neodymoxyd (Lanthanoxyd)	0,0940	0,0521	0,0665
Yttererde	0,1430	0,0373	0,0070
Zirkonerde	—	Spur	—
Kalk	—	0,0110	—
Magnesia	—	0,0013	—
Eisenoxyd	—	0,0123	—
Kieselsäure	—	0,0508	—
Salpetersäure etc.	52,4145	53,5823	54,8945
Summa . .	100,0000	100,0000	100,0000

Aus diesen Ergebnissen ziehen R. Fresenius und E. Hintz die Schlufsfolgerung, dafs a) die in den Glühkörpern festgestellten Mengen Ceroxyd nicht als Verunreinigung aufzufassen sind, welche

[1]) Einschliefslich Strontian. — [2]) Technisch wird *Thornitrat* dargestellt aus dem norwegischen *Thorit* oder *Orangit* und aus *Monazit*. Thorit und Orangit enthalten häufig über 50 Proc. *Thorerde*, Monazit nur etwa 4 bis 5 Proc. *Thorerde*, hingegen bis zu 50, sogar manchmal über 60 Proc. *Cerbasen* (Ceroxyd, Neodymoxyd, Lanthanoxyd). — [3]) Thornitrat aus Monazit. — [4]) In dieser Zahl sind die nicht bestimmten feuerbeständigen Verunreinigungen, wie CaO, MgO etc., mit inbegriffen.

durch Benutzung der Thornitrate des Handels in die Glühkörper gelangen mufsten, b) vielmehr bewiesen ist, dafs die gefundenen Mengen an Ceroxyd entweder mindestens theilweise zugesetzt worden sind, oder in die Glühkörper gelangten, indem entsprechend unreine, an Ceroxyd reiche Thornitrate, unabsichtlich oder absichtlich, bei der Fabrikation der Glühkörper zur Verwendung gelangten. — Zur Entscheidung darüber, ob aus Gemischen von 96,42 g Thorerde mit 2,02 g Ceroxyd resp. 98,91 g Thorerde mit 0,38 g Ceroxyd, die im vorliegenden Falle als wesentlich in Betracht kommen, das Ceroxyd so gut wie vollständig durch eine einfache Operation abgeschieden werden kann, brachten R. Fresenius und E. Hintz auf derartige Gemische Trennungsmethoden von Thorerde und Ceroxyd zur Anwendung, welche in der Zeit vom März bis October 1895 dem Chemiker bekannt waren. Die Versuche fielen im bejahenden Sinne aus und bestätigen somit die oben angeführte Schlufsfolgerung. *Sm.*

Otto Fuhse. Ueber krystallisirtes Thoriumnitrat[1]). — Das Thoriumnitrat, welches zur Herstellung der Glühkörper in den Handel gebracht wird, wird durch Eintrocknen einer wässerigen Nitratlösung erhalten. Es führt die Bezeichnung „calcinirtes" Thorium, ist aber nicht völlig wasserfrei, da dem Einengen durch die Zersetzlichkeit des Nitrats eine Grenze gesetzt ist. Versuche, Thoriumnitrat in Krystallen zu erhalten, hatten nicht zu günstigen Ergebnissen geführt. In älteren Angaben wird es für nicht krystallisationsfähig erklärt. Cleve gelang es, 1871, Krystalle mit 12 Mol. Wasser herzustellen, die aber beim Trocknen über Schwefelsäure noch 8 Mol. Wasser verloren. Von diesen wesentlich verschiedene Krystalle erhielt der Verfasser, als er eine wässerige Nitratlösung eindampfte und sie in der Wärme krystallisiren liefs. Die Krystalle enthalten 6 Mol. Wasser und verlieren — über Schwefelsäure getrocknet — kein Krystallwasser. Sie gehören dem quadratischen System an und bilden ziemlich spitze, an den Polecken abgestumpfte Pyramiden. *Cn.*

C. Glaser. Ueber das Verhalten der Thorerde zu Oxalsäure und Ammonoxalat und zur Bestimmung der Thorerde[2]). — Wenn man zu einer erwärmten Thorerdelösung Oxalsäure setzt, so scheidet sich ein Gemisch von Oxalat und Oxyd ab, erwärmt man aber eine kalte mit Oxalsäure versetzte Lösung von Thorerde, so scheidet sich nur Oxalat ab. Mit Ammonoxalat fällt Thorium in

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 115—116. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 213—219.

der Hitze nicht, in der Kälte scheidet sich ein Niederschlag nur dann ab, wenn das Ammonoxalat nicht in grofsem Ueberschusse vorhanden ist. Ueberschüssige Salzsäure bringt jedoch eine quantitative Fällung des Oxalates hervor. Bei Gegenwart von Cer ist zu beachten, dafs sich Ceroxyd in Ammoniumoxalat etwas löst. Bei Gegenwart von Zucker ist dessen Löslichkeit in Salzsäure zu beachten. *v. Lb.*

H. W. von der Linde. Verhütten von feinvertheiltem Zinnoxyd[1]. — Es werden dem Zinnoxyd Aetzalkalien, Kalk und Zinnschlacken als Bindemittel zugesetzt, bis das Ganze — mit Wasser angerührt — genügende Plasticität besitzt, um daraus Stücke zu formen. In diesen Stücken, die genügende Haltbarkeit für die Verarbeitung im Hochofen besitzen, läfst sich die Reduction des Zinnoxyds daselbst durchführen. Die Zinnschlacke hat dabei den Zweck, als flüssige Schlackenmasse das entstandene Metall einzuhüllen, um es vor erneuter Oxydation zu schützen, die beiden anderen Zusätze sollen die Schmelze alkalisch erhalten. *Cn.*

W. Hempel. Eine neue Methode zur Aufschliefsung für die qualitative chemische Analyse[2]. — Verfasser benutzt zur Aufschliefsung die reducirenden Eigenschaften des Natriums bezw. Magnesiums. Um beispielsweise Zinnstein aufzuschliefsen, nimmt man ein etwa hirsekorngrofses Stück blankes Natrium, streicht dieses auf einem 5 cm breiten und 8 cm langen Stückchen Fliefspapier zu einem rechteckigen Natriumblech breit, bringt dann auf dieses Natriumblech, und zwar in die Nähe eines der beiden kürzeren Ränder, etwa 0,01 g des feingebeutelten Zinnsteins und rollt dann, vom sog. kürzeren Rande beginnend, das Natriumblech zusammen. Diesen so gebildeten Natriumstab umrollt man dann mit dem oben erwähnten Stück Fliefspapier und umwickelt dann das Ganze mit einem etwa 20 cm langen Blumendraht so weit, dafs die eine Hälfte desselben zum Anfassen dienen kann. Die das Natrium nicht bedeckenden überflüssigen Enden der Papierrolle schneidet man dann ab, führt dann die senkrecht zu haltende Rolle in eine lange nicht leuchtende Bunsenflamme und zwar vom oberen zum unteren Reductionsraume fortschreitend bis zur Flammenbasis, und schliefslich nach Abdrehen des Gases in das Brennerrohr, woselbst man das Ganze, vor Oxydation geschützt, einen Augenblick erkalten läfst. Die Verbrennung erfolgt unter starker Natriumdampfentwickelung und, wenn an Stelle von

[1]) D. R.-P. Nr. 94741; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 736. — [2]) Ref.: Pharm. Centr.-H. 38, 847—850.

Natrium Magnesium angewendet wird, unter heftigem Funkensprühen. Das Verbrennungsproduct wird nunmehr in einer Porcellanreibschale mit wenig Wasser befeuchtet und mit dem Pistill zerdrückt. Es sind ductile, silberglänzende Körner von Zinn entstanden gemäfs der Gleichung: $SnO_2 + 4Na = 2Na_2O + Sn$. Auch Kupfer, Blei, Wismuth konnten auf analogem Wege leicht durch Reduction aus ihren leicht reducirbaren Metallverbindungen erhalten werden. In ähnlicher Weise läfst sich Strontiumsulfat (Coelestin) mit Magnesiumpulver zu Strontiumsulfid reduciren; Baryumsulfat wird durch Magnesium zu Baryumsulfid, Aluminiumsilicat (Feldspath) mittelst Natrium zu metallischem Silicium, Borax mittelst Natrium zu amorphem schwarzem Bor reducirt. *Tr.*

A. Seyda. Ueber die quantitative Bestimmung von Blei und Antimon in Zinnfolien mit Rücksicht auf das Reichsgesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887[1]). — I. *Trennung von Blei.* 10 g Folie werden allmählich in annähernd berechnete Mengen 25 proc. Salzsäure gebracht und wird die Lösung durch Erwärmen unterstützt. Ist Antimon in Mengen von etwa 1 Proc. zugegen, so bleibt dasselbe zum gröfsten Theile ungelöst zurück. Zu der heifsen Lösung wird eine ebenfalls annähernd berechnete Menge 25 proc. Salpetersäure hinzugegeben. Dadurch wird das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeführt, nachdem vorher das etwa ungelöst gebliebene Antimon in Auflösung gegangen ist. Die klare, deutlich nach Chlor riechende Flüssigkeit wird in eine annähernd berechnete, jedenfalls etwas überschüssige Menge 25 proc. Natronlauge unter Umschwenken derselben allmählich hineingegossen und die alkalische Flüssigkeit erwärmt. Die Lösung wird mit einer Messerspitze präcipitirten Schwefels versetzt und in dieselbe heifs Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis dieselbe eine deutlich gelbe Farbe angenommen hat. Nach 24 Stunden wird filtrirt, der schwarze Schwefelniederschlag mit warmer gelber Schwefelnatriumlösung auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein rein weifses Schwefelpräcipitat liefert, das Filter sammt dem feuchten Niederschlage mit 25 proc. Salpetersäure behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe durch Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt wird. Das Filtrat wird in einer Platin- oder gut glasirten Porcellanschale mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 364—371.

versetzt, eingedampft und das schwefelsaure Blei wie üblich ermittelt. II. *Trennung und Bestimmung von Antimon.* In einen Rundkolben von ca. $^3/_4$ Liter Inhalt mit kurz abgesprengtem Halse werden 100 ccm rauchender Salpetersäure gegeben und anfangs nur ein Streifen der abgewogenen Zinnfolieprobe (5 g) hineingeworfen, bei einem Zusatze von 25 ccm Wasser beginnt die Säure den Streifen aufzulösen; durch allmähliches Hinzugeben der Probe in Streifenform und Umschwenken gelingt es leicht, alles Zinn in Metazinnsäure etc. überzuführen. Der Brei wird in eine Porcellanschale übergegossen, der Kolben mit 25 proc. Salpetersäure nachgespült und die Gesammtflüssigkeit auf dem Wasserbade abgedunstet. Das Aetznatron, zweckmäfsig in 12 facher Menge des in Arbeit genommenen Gewichtes von Folie verwendet, wird in der Schale durch Erhitzen derselben mittelst eines Pilzbrenners zuvor geschmolzen und in dasselbe dann die noch warmen Metalloxyde (Zinnoxyd etc.) allmählich mittelst blanken Eisenspatels eingetragen. Die Reste von Zinnoxyd werden mit dem Spatel von den Wandungen der Porcellanschale sorgfältig abgeschabt und in die Schmelze hinübergepinselt. Die Umsetzung der Zinnsäure bezw. Antimonsäure geschieht momentan beim Eintragen in die Natronschmelze und ist daher ein längeres Erhitzen der Schmelze zwecklos. Durch Umrühren mit dem Eisenspatel mufs die Bildung von Klümpchen vermieden werden. Zur Lösung des Schmelzkuchens wird derselbe in einen Jenaer Rundkolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt gebracht, mit Wasser übergossen, das Spülwasser aus den vorher benutzten Schalen hinzugegeben, so dafs das Gesammtvolumen ca. 700 ccm beträgt; darauf wird bis zum Kochen des Wassers erwärmt, wodurch die Schmelze in kurzer Zeit gelöst wird. Die trübe Flüssigkeit wird abgekühlt, in ein Becherglas übergespült, mit $^1/_3$ Vol. 96 proc. Alkohols versetzt und die Mischung umgerührt. Nach 24 Stunden wird die klare überstehende Flüssigkeit decantirt und der feinpulverige Niederschlag filtrirt; die letzten Reste desselben werden mit verdünntem Alkohol (2 Vol. 96 proc. Alkohol und 1 Vol. Wasser) auf das Filter gebracht. Das Filter wird mit dem Niederschlage bei 100° getrocknet; die mechanisch abzutrennenden Antheile werden vom Filter abgelöst und aufbewahrt; das Filter wird streifenweise in 10 g geschmolzenes Aetznatron eingetragen, die Oxydation des Filters wird zum Schlufs durch Zugabe von etwas Natronsalpeter beendet. Nachdem der Niederschlag zur Schmelze hinzugefügt und letztere verrührt worden, läfst man dieselbe abkühlen und verfährt weiter, wie oben bei der Schmelze angegeben

ist. Man mufs dafür sorgen, dafs die Lösung ungefähr 10 Proc. Aetznatron und 25 Proc. Alkohol enthält. Nach der zweiten Schmelze mufs das Schwefelantimon nach erfolgter Trennung von den anderen Metalloxyden (Nickel, Eisen, Blei, Kupfer) rein orangefarben aussehen. *Hf.*

S. H. Rawson. Die qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn[1]. — Die Methode beruht hauptsächlich auf dem von Clarke[2] angegebenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung jener Elemente mit Hülfe von Oxalsäure. Man kocht das Gemisch der Sulfide mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, wobei das Schwefelarsen gröfstentheils zurückbleibt, fügt eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung in beträchtlicher Menge hinzu, kocht und setzt feste Oxalsäure behufs Erzeugung einer heifs gesättigten Auflösung dieser Säure hinzu. Sodann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher Arsen und Antimon vollständig niederschlägt, während das Zinn in Lösung ist. Man filtrirt, macht mit Ammoniak deutlich alkalisch, fügt Schwefelammonium hinzu, bis ein anfangs entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat und säuert mit Essigsäure an. Etwa vorhandenes Zinn fällt dann als Oxysulfid nieder. Das obige Gemisch der Sulfide von Arsen und Antimon wird in Salz- und etwas Salpetersäure gelöst, um dann im Marsh'schen Apparate auf die beiden Metalle geprüft zu werden. Das entweichende Gas leitet man in eine Silber lösung ein, filtrirt das Antimonsilber ab, um es mit Weinsäure zu kochen und nach Zusatz von etwas Salzsäure Schwefelwasserstoff einzuleiten, welcher orangerothes Schwefelantimon ausfällt. Die vom Antimonsilber abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Zusatze von Ammoniak einen gelben Niederschlag von arsensaurem Silber. *Brt.*

H. Mastbaum. Zinnbestimmung im Weifsblech[3]. — G. Lunge und E. Marmier haben eine Methode beschrieben, mittelst trockenen Chlors das Zinn vom Eisen zu trennen[4]. Diese Methode verlangt aber einen an citirter Stelle beschriebenen besonderen Apparat und ist wegen des Arbeitens mit Chlor nicht angenehm. An Stelle dieser Methode empfiehlt Verfasser 25 bis 100 g Blechschnitzel je zehn Minuten lang vier- bis fünfmal mit 50 ccm 10 proc. HCl aufzukochen und die Zinnlösung abzugiefsen. Die farblose Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt; 50 ccm mit Ammoniak neutralisirt, 10 ccm stark gelbes Schwefelammon zu-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 113. — [2]) JB. f. 1870, S. 1011. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 329—330. — [4]) Daselbst 1895, S. 429.

gesetzt und auf 100 aufgefüllt. 50 ccm des Filtrats werden mit Essigsäure gefällt, und auf dem Filter das Zinnsulfid mit Ammonacetat ausgewaschen. Dann wird in $Sn O_2$ übergeführt, eventuell unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat. *Mr.*

F. Dietze. Stannum chloratum und Tartarus stibiatus[1]. — Da das käufliche Zinnchlorür zuweilen Verunreinigungen zeigt, die unter Umständen bei längerer Aufbewahrung sich unangenehm bemerkbar machen können, so empfiehlt Verfasser nachfolgende Prüfung des Zinnchlorürs. Dasselbe löse sich in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser, auch in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung werde durch Chlorbaryum auch nach längerem Stehen nicht getrübt. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickele es kein Ammoniak. Wird aus der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Zinn beseitigt, so darf das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ferner darf die mit Chlorwasser versetzte Lösung durch Rhodankalium höchstens rosa gefärbt werden. Kocht man eine Lösung von 1 g Salz in 5 ccm Salzsäure (1,19) einige Minuten, so mufs sie noch nach einer Stunde klar und farblos bleiben. Zur quantitativen Bestimmung des Zinnchlorürgehaltes schlägt Verfasser das nachfolgende Verfahren vor. Er löst 1 g Salz unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in Wasser und bringt die Lösung auf 100 ccm. 25 ccm dieser Lösung werden dann nach Zusatz von 1 g Weinsäure und 2 bis 3 g Natriumbicarbonat, sowie etwas Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung titrirt, wobei mindestens 21,9 bis 22,1 ccm verbraucht werden müssen. (1 ccm Jodlösung entspricht 0,01125 g $Sn Cl_2 + 2 H_2 O$.) Verfasser regt ferner eine quantitative Prüfung des Tartarus stibiatus an. Dieselbe wird in der bekannten Weise durch Titration mit Jodlösung bei Anwesenheit von Natriumbicarbonat ausgeführt. 0,2 g Brechweinstein müssen mindestens 11,9 bis 12,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung verbrauchen. Auch sollte man den Brechweinstein auf Chlorid und Sulfatgehalt prüfen. *Tr.*

A. Besson. Sur les chlorobromures stanniques[2]. — Ueber Stannichlorobromide. — Die Theorie läfst drei Chlorobromide vom Typus $Sn X_4$ voraussetzen: $Sn Cl_3 Br$, $Sn Cl_2 Br_2$, $Sn Cl Br_3$. Ladenburg stellte sie dar durch Einwirkung von Brom auf wasserfreies Stannochlorid, konnte aber die Producte nicht isoliren. Sie zersetzten sich bei der Destillation auch schon unter vermindertem Druck. Dem Verfasser gelang die Isolirung. Die Chlorobromide entstehen gleichzeitig bei langsamer Einwirkung von trockenem

---

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 191. — [2]) Compt. rend. 124, I, 683—685.

Bromwasserstoff auf Stannichlorid. Das Gas ist dabei Blase für Blase in das unter 0° abgekühlte Stannichlorid einzuleiten. Die Darstellung aus 1,5 kg Stannichlorid erforderte fünf Tage. Man kann auch trockenes Brom auf wasserfreies Stannichlorid einwirken lassen. Man fügt dabei Tetrachlorkohlenstoff hinzu, in welchem Stannichlorid unlöslich, die entstehenden Chlorobromide löslich sind. Zur Trennung wird im Vacuum fractionirt und darauf fractionirt erstarren gelassen. Die Trennung erfolgt leichter bei Anwendung von Brom und Stannochlorid als bei Anwendung von Bromwasserstoff und Stannichlorid. Nach ersterer Methode erhalten sind die Stannichlorobromide farblose Flüssigkeiten, nach letzterer etwas gelblich gefärbt. Sie rauchen an feuchter Luft unter Bildung krystallinischer Hydrate, sie sind in Wasser löslich und werden dabei zersetzt. In der Wärme zersetzen sie sich leicht bis zu Stannichlorid und Stannibromid.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 3 cm	Dichte bei 13°
$SnCl_3Br$	— 31°	50°	2,51
$SnCl_2Br_2$	— 20	65	2,82
$SnClBr_3$	+ 1	73	3,12

Cn.

S. W. Young and Maxwell Adams. The action of iodine on solutions of stannous chloride [1]). — Die Einwirkung von Jod auf Lösungen von Zinnchlorür. — Eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür wurde hergestellt, indem man concentrirte Salzsäure auf metallisches Zinn einwirken liefs, bis die Gasentwickelung unmerklich wurde. Dies dauerte sechs Wochen, während deren die Luft durch eine Oelschicht abgehalten wurde. Es wurde darauf eine Reihe von Gefäfsen mit je 10 g Jod beschickt und auf diese wechselnde Mengen der Lösung von Zinnchlorür gegeben. Die Einwirkung war beendet, sobald die Lösung farblos wurde. Unter Wasserzusatz wurde zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten schieden sich orangefarbene Nadeln aus, von denen die Lösung rasch abgesaugt und die dann über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie erwiesen sich als mehr oder weniger hygroskopisch und zerfliefslich und änderten am Sonnenlichte — vermuthlich durch Oxydation — ihre Farbe. Die verschiedenen Producte wurden analysirt und erwiesen sich als isomorphe

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 515—525.

Mischungen von Zinnchlorür und Zinnjodür. Es scheint, dafs die beiden Salze eine continuirliche Mischungsreihe bilden können. Zur Bestimmung von Chlor und Jod wurde Jod durch Ferrisulfat frei gemacht, im Bunsenapparat abdestillirt und titrirt; der Rückstand wurde mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung destillirt, das entweichende Chlor in Jodkalium aufgefangen und als Jod titrirt. Die Methode giebt nach Angabe der Verfasser gute Resultate, erfordert aber sorgfältiges Arbeiten, insbesondere ist Sorge zu tragen, dafs bei Beginn der Destillation keine Lösung mechanisch hinüber gerissen wird. *Cn.*

S. W. Young. Die Titration von Zinnsalzen mit Jod[1]). — Nach Lenssen wird die Titration von Zinnchlorür mit Jod in neutraler oder schwach alkalischer Lösung ausgeführt. Frühere Versuche liefsen es wahrscheinlich erscheinen, dafs die Reaction auch in saurer Lösung quantitativ verlaufen würde und ist diese Beobachtung durch weitere Untersuchungen dahin ergänzt worden, dafs die Titration in saurer Lösung ausführbar ist, wenn keine oxydirenden noch reducirenden Substanzen zugegen sind. Zur Ausführung der Untersuchung wird das Zinnsalz am besten in verdünnter Salzsäure gelöst und darauf nach Zusatz von Stärkekleister mit Normal-Jodlösung bis zur Blaufärbung titrirt. Im Wesentlichen ist dabei zu beachten: 1. Eine Oxydation der Zinnsalzlösung durch längeres Stehen an der Luft mufs verhindert werden und wird deshalb die Titration am besten sofort nach der Herstellung der Lösung ausgeführt. 2. Das zur Herstellung der Normal-Jodlösung verwendete Jodkalium mufs frei von Jodaten sein, da diese durch die Säure leicht zersetzt werden und durch das frei werdende Jod die Resultate der Titration zu niedrig ausfallen müssen. Da Thiosulfat bei der Jodtitration in saurer Lösung nicht verwendet werden kann, so ist hier Zinnchlorür am Platze. Die Lösung wird zweckmäfsig unter Theeröl aufbewahrt und öfters gegen die Jodlösung eingestellt. Die Zinnchlorürlösung wird am besten in der Weise hergestellt, dafs metallisches Zinn mit concentrirter Salzsäure behandelt wird, bis die Einwirkung nur noch eine schwache ist; darauf wird schnell durch Baumwolle filtrirt und die Lösung für den weiteren Gebrauch unter Oel aufbewahrt. Durch Verdünnen dieser Lösung je nach dem Gehalt erhält man die Titrationsflüssigkeit. Die Jodlösung ist zunächst gegen Thiosulfat eingestellt worden. Richardson fand bei seinen Versuchen mit $K_2SnCl_4 . 2H_2O$ unter

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 809—812.

sich sehr gut übereinstimmende Resultate, welche aber gegenüber dem theoretischen Werthe um $^3/_{10}$ bis $^4/_{10}$ Proc. zu hoch waren. Der Grund konnte darin liegen, dafs die Jodlösung in neutraler anstatt in saurer Lösung eingestellt war; wahrscheinlich fällt aber der Jodgehalt durch Thiosulfat allgemein zu hoch aus. Deshalb wurde später bei der Einstellung der Lösung in folgender Weise verfahren: Zunächst wurde eine Zinnchlorürlösung hergestellt, die in ihrem Gehalte der Jodlösung ungefähr entsprach; mit dieser Lösung wurden Kaliumbichromatlösungen von bestimmtem Gehalte titrirt, bis das Bichromat vollständig reducirt war, und nun mit der Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt, bis die Blaufärbung eintrat; die grüne Farbe des Chromchlorids stört nicht. Die Reaction zwischen Kaliumbichromat und Zinnchlorür verläuft nach folgender Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,SnCl_2 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,SnCl_4.$$

Der Wirkungswerth der Zinn- und Jodlösungen ergiebt sich durch Berechnung. Die mitgetheilten Zahlen über Versuche mit $K_2SnCl_4 . 2\,H_2O$ ergeben nach dieser letzteren Einstellung durchweg niedrigere Zahlen, als bei der Einstellung mit Thiosulfat. Die Methode hat den Vortheil, dafs die Ausführung derselben durch die Anwesenheit anderer Substanzen weniger gehindert wird, als bei der gewöhnlichen Titration mit Eisenchlorid und Permanganat. Die Titrationen können bei Gegenwart von Jod, Brom und Eisensalzen ausgeführt werden. *Hf.*

S. W. Young. The solubility of stannous iodide in water and in solutions of hydriodic acid[1]). — Die Löslichkeit von Zinnjodür in Wasser und in Lösungen von Jodwasserstoffsäure. — Das verwendete Zinnjodür wurde hergestellt durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Zinn. Die heifs gesättigten Lösungen schieden beim Abkühlen Krystalle aus, die getrocknet und darauf noch mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurden. In reinem Wasser lösen sich (in zwei Versuchsreihen):

1.	bei:	98,5	84,9	73,0	60,1	51,5	41,0	30,5	20,8°	
		3,43	3,05	2,56	2,09	1,79	1,50	1,21	1,03 Proc.	
2.	bei:	97,3	87,4	77,6	67,5	59,7	49,5	39,4	29,6	19,8°
		3,70	3,24	2,75	2,34	2,03	1,72	1,38	1,11	0,96 Proc.

In HJ von Procenten:

0	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
lösen sich Procente SnJ_2:													
1,00	0,26	0,22	0,19	0,16	0,16	0,17	0,21	0,26	0,30	0,45	0,58	0,62	0,81

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 846—859.

Die Ergebnisse zeigen, dafs die Löslichkeit von Zinnjodür abnimmt mit wachsender Concentration der Jodwasserstoffsäure bis zu 6 bis 7 Proc. und von da ab wieder wächst. Ferner zeigten die Versuche, dafs in Concentrationen der Jodwasserstoffsäure von 25 Proc. aufwärts ein deutliches Anwachsen der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur zwischen 30 bis 40° eintrat. Ueber die Ursache dieser Erscheinung siehe das nachfolgende Referat. *Cn.*

S. W. Young. On iodostannous acid[1]). Ueber Jodozinnsäure. — Wenn man gesättigte Lösungen von Zinnjodür in Jodwasserstoffsäure von 25 Proc. oder darüber in Eiswasser kühlt, so krystallisiren hellgelbe Nadeln in gröfserer oder kleinerer Menge aus; diese unterscheiden sich auffallend von den rothen Nadeln des Zinnjodürs selbst. Die Versuche, das Product zum Zwecke der Analyse zu trocknen, waren vergeblich. Die hellgelben Nadeln gingen dabei stets in die rothgefärbten über oder begannen wenigstens sich roth zu färben. Die Bestimmung wurde also indirect ausgeführt und zwar so, dafs Jodwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt verwendet wurde, dazu kam eine bekannte Menge Zinnjodür und nach der Abscheidung der gelben Nadeln beim Kühlen in Eiswasser wurde die Mutterlauge bestimmt. Es ergab sich die Formel $SnJ_2.HJ$. Für das anomale Verhalten des Zinnjodürs zu Jodwasserstoffsäure giebt folgende Reactionsgleichung die Deutung:

$$\underset{\text{(fest)}}{SnJ_2.HJ} + \underset{\text{(flüssig)}}{[SnJ_2.HJ + HJ + Aq]} \rightleftarrows \underset{\text{(fest)}}{SnJ_2} + \underset{\text{(flüssig)}}{[SnJ_2 + Sn_2.HJ + HJ + Aq]}.$$

Es ist klar, dafs die Umwandlung des ersten Systems in das zweite eine grofse Aenderung in der Natur des Lösungsmittels hervorbringt, indem die Concentration der Jodwasserstoffsäure und der Jodozinnsäure wächst und als neuer Factor noch Zinnjodür hinzutritt. Diese Umwandlung vollzieht sich nach und nach in einem grofsen Temperaturintervall. Die complicirten Verhältnisse sollen an den analogen Chlor- und Bromverbindungen noch näher untersucht werden. *Cn.*

J. Lagutt. Zur Darstellung des Mussivgoldes[2]). — In der Mehrzahl der Vorschriften zur Darstellung des Zinndisulfids (Mussivgold) wird ein Zusatz von Ammoniumchlorid empfohlen, sei es Zinn und Schwefel oder zu Zinnverbindungen und Schwefel. Als Grund dafür wird angegeben, dafs Chlorammonium als verdampfbarer Körper die Reactionswärme ableite und dadurch die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 851—859. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 557—560.

Wiederzersetzung des Mussivgoldes verhindert. Diese Erklärung kann nicht zutreffen. Denn die Bildung des Mussivgoldes erfolgt erst bei 450 bis 500°, während Chlorammonium bereits bei 350° vollkommen dissociirt, also längst verflüchtigt ist. Wirksamer als Wärmebindemittel müfste Ammonsulfat sein, da es über 140° schmilzt und sich zu NH_3, N, H_2O und $(NH_4)_2SO_3$ zersetzt. Es ergab aber, in gleicher Weise wie Chlorammonium verwendet, kein Mussivgold, ebenso wenig Ammonrhodanat. Zugleich erhellt aus diesen Versuchen, dafs nicht das Ammoniak der wirksame Bestandtheil des Chlorammoniums ist, sondern das Chlor. Wird dieses statt durch Chlorammonium durch Zusatz von Zinnchlorür eingeführt, so entsteht wieder Mussivgold. Das Chlor bewirkt die Bildung flüchtiger Zinnverbindungen, deren Vorhandensein sich zur Entstehung von Mussivgold als nothwendig erweist. Chlorammonium konnte durch Bromammonium ersetzt werden. Nachprüfung der Vorschrift, nach welcher Mussivgold durch Sublimation von amorphem Zinndisulfid entsteht — wobei kein Zinn in flüchtiger Form vorhanden wäre —, ergab, dafs nur ein von der Darstellung her noch salzsäurehaltiges Präparat zur Bildung von Mussivgold führte, während sie bei Anwendung des salzsäurefreien ausblieb. Als summarische Gleichung für die Bildung des Mussivgoldes wird aufgestellt:

$$Sn + 4\,NH_4Cl + S_2 \longrightarrow SnS_2 + 4\,NH_4Cl.$$

Sobald Ammoniumsulfid auftritt, würden sich noch folgende Reactionen abspielen:

$$Sn + 4\,NH_4Cl \longrightarrow SnCl_4 + 4\,NH_4$$
$$4\,NH_4 + S_2 \longrightarrow 2\,(NH_4)_2S \text{ (geht fort)}$$
$$SnCl_4 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow SnCl_4,\,2\,NH_4Cl \text{ (Pinksalz).}$$

Für die praktische Ausführung ist von gröfstem Einflufs die Art des Erhitzens: ein vorsichtiges Erwärmen ist am geeignetsten. Es werden zwei Recepte empfohlen:

I. Hellgelb.	II. Röthlich.
50 g Zinnsalz	50 g Zinnamalgam (1 : 1)
25 g Schwefelblumen	25 g Zinnsalz
	35 g Schwefelblumen
	35 g Ammonchlorid.

In beiden Fällen wird das Zinnsalz unentwässert, aber fein zerrieben zugegeben. Man läfst die Temperatur in drei bis dreieinhalb Stunden langsam ansteigen. Als Gefäfs dabei dient eine gläserne, an dem zu erhitzenden Theile mit dreifacher Lage von Asbestpapier umgebene Retorte. Die Ausbeute beträgt bei beiden

Vorschriften etwa 57 Proc. der theoretischen, auf das gesammte angewendete Zinn berechnet. *Cn.*

A. Granger. Sur un sulfophosphure d'étain crystallisé[1]). — Phosphordampf und Zinnbisulfid reagiren bei Dunkelrothgluth mit einander. Als Producte der Reaction fand Verfasser aufser flüssigem Schwefelphosphor ein Sulfophosphid. Am besten erhielt Verfasser das Sulfophosphid, wenn er durch ein Glasrohr, in dem sich zwei Schiffchen, das eine mit rothem Phosphor, das andere mit SnS_2 beschickt, befanden, einen langsamen Kohlensäurestrom leitete und so hoch erhitzte, dafs das Glas nicht weich wurde. Das Sulfophosphid ist ein in glänzenden Blättchen krystallisirender grauschwarzer Körper, der, an der Luft erhitzt, sich zu einem weifsen Pulver, das hauptsächlich Zinnoxyd und Phosphorsäure enthält, oxydirt. Salzsäure und Salpetersäure wirken nicht ein, ebenso wenig Königswasser. Chlor und Brom greifen es in der Wärme an. Leitet man durch eine Alkalicarbonatsuspension einen Chlor- oder Bromstrom, so geht das Sulfophosphid in Lösung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $SnP(SnS)_2$; mit Antimon-, Cadmium-, Gold- und Bleisulfid konnten Sulfophosphide auf diesem Wege nicht erhalten werden. Silbersulfid wird dabei zum Theil zu metallischem Silber reducirt. *Mr.*

E. Engel. Sur les acides stanniques[2]). Ueber die Zinnsäuren. — Der Verfasser giebt zunächst eine Zusammenstellung der einander widersprechenden Angaben über die Zinnsäuren und fafst dann seine eigenen Ergebnisse in folgender Weise zusammen. 1. Reine Metazinnsäure, hergestellt aus metazinnsaurem Salz oder aus Metastannylchlorid und im Vacuum getrocknet, entspricht der Formel $(SnO_2)_5 . 5 H_2O$. Sie enthält etwa 11 Proc. Wasser (theor: 10,7 Proc.). 2. Zinnsäure, die aus Zinnchlorid hergestellt und vom Wasser durch Absaugen oder durch Druck befreit ist, enthält 32,7 Proc. Wasser (theor. $SnO_2 . 4 H_2O$: 32,4 Proc.). 3. Der Luft ausgesetzt, nimmt diese Verbindung rasch das Aussehen eines vollkommen trockenen Körpers an; trotzdem giebt sie noch Wasser ab. Dabei geht sie theilweise in Metazinnsäure über, deren Vorhandensein durch Bildung von Metastannylchlorid durch Salzsäure nachgewiesen wird. Die gleiche Umwandlung erleidet die Zinnsäure im Wasser. 4. Verfolgt man die Umwandlung der Zinnsäure eingehend, so bemerkt man die Bildung eines Körpers, der nach dem Trocknen im Vacuum nur 8 Proc. Wasser enthält. Dieser erleidet keine weitere Veränderung auch bei drei-

[1]) Compt. rend. 122, 322—323. — [2]) Daselbst 125, II, 651—654.

jähriger Aufbewahrung. Salzsäure verändert ihn zu einem Gemische von Stannylchlorid und Metastannylchlorid. *Die Umwandlung von Zinnsäure in Metazinnsäure in der Kälte ist also begrenzt.* 5. Diese Thatsache erklärt die Widersprüche früherer Angaben, insbesondere über den Wassergehalt der verschiedenen bald Zinnsäure, bald Metazinnsäure genannten Verbindungen. Folgendes erscheint als die einzig mögliche Deutung des Phänomens: Bei der Umwandlung der Zinnsäure in Metazinnsäure bildet sich eine Verbindung beider Körper: ein Stannat des Metastannyls (ein Metastannylstannat). Eine derartige Verbindung würde aus den Componenten unter Abspaltung von Wasser entstehen, wie ein Salz aus Säure und Basis — daher auch der geringere Wassergehalt des Productes. Einen strengen Beweis seiner Ansicht konnte Verfasser nicht erbringen, mangels einer geeigneten Methode zur quantitativen Trennung von Stannylchlorid und Metastannylchlorid. *Cn.*

R. Engel. Sur le chlorure de parastannyle[1]). Ueber das Parastannylchlorid. — Erhitzt man eine Lösung von Metastannylchlorid auf etwa 100° und giebt dabei so viel Salzsäure hinzu, dafs durch Wasser kein Niederschlag entsteht, so bekommt sie die Eigenschaft, dafs sie durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden kann und diese Eigenschaft behält sie nach dem Erkalten: sie enthält also einen von dem Metastannylchlorid verschiedenen Körper. Dieser ist, wie Metastannylchlorid, aus seiner Lösung durch Salzsäure fällbar. Die Analyse ergiebt je nach der Herstellungsweise abweichende Zahlen, man hat es also mit einem Gemisch zu thun. Die Deutung der Erscheinung giebt Verfasser in folgender Weise. Metazinnsäure giebt nach längerem Kochen im Wasser an der Luft und im Vacuum getrocknet zwei Hydrate. Jedes enthält zwei Moleküle Wasser weniger, als die entsprechenden Hydrate der Metazinnsäure, die in der Kälte hergestellt wurden. Aufserdem bildet sie mit Salzsäure ein Chlorid, welches 2 Vol. Wasser weniger enthält, als das Metastannylchlorid. Beide Chloride werden durch überschüssiges Wasser zersetzt. Das Zersetzungsproduct, isolirt und in der Kälte gewaschen, giebt nach dem Trocknen nicht die Hydrate der kalt. hergestellten und ausgewaschenen Metazinnsäure, sondern die Hydrate mit 2 Vol. Wasser weniger, welche dem neuen Chlorid entsprechen. Hat die Metazinnsäure durch Kochen mit Wasser ihre Umwandlung erfahren, so kann sie ein Chlorid bilden, aus dem sie mit ihrer

[1]) Compt. rend. 125, I, 464—466.

Eigenart wieder isolirbar ist. Die neue wohl definirte Säure nennt der Verfasser Parazinnsäure. Die Verbindungen der Metazinnsäure und Parazinnsäure haben folgende Formeln:

	Hydrat an der Luft getrocknet	Hydrat im Vacuum getrocknet	Chlorid	Kaliumsalz
Metazinnsäure	$Sn_5O_{11}H_2$, $9\,H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2$, $4\,H_2O$	$Sn_5O_9Cl_2$, $4\,H_2O$	$Sn_5O_{11}K_2$, $4\,H_2O$
Parazinnsäure	$Sn_5O_{11}H_2$, $7\,H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2$, $2\,H_2O$	$Sn_5O_9Cl_2$, $2\,H_2O$	$Sn_5O_{11}K_2$, $3\,H_2O$

Die mitgetheilten Thatsachen erklären nach dem Verfasser leicht die Widersprüche der anderen Autoren. *Cn.*

R. Engel. Sur le chlorure de métastannyle [1]). Ueber das Metastannylchlorid. — Der Verfasser gelangt nach Prüfung der früheren einander widersprechenden Angaben über das β-Zinnchlorid zu dem Schlufs, dafs zwei β-Zinnchloride zu unterscheiden seien, entsprechend zwei verschiedenen Metazinnsäuren. Das eine bildet sich durch Einwirkung von Salzsäure auf Metazinnsäure, die wie folgt dargestellt wurde: Man bringt in Salpetersäure ($D = 1{,}3$ bis $1{,}4$) etwa $^1/_2$ cm starke Zinnstäbe. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen und an der Luft getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(SnO_2)_n$, $(H_2O)_{2n}$. Auf 400 g dieses Productes bringt man 100 ccm Salzsäure von 22° B. Es können so nur Tetrachloride entstehen. Nach etwa einer Viertelstunde ist vollständige Lösung eingetreten. Man verdünnt die gummiartige Masse mit 200 ccm Wasser und filtrirt. Zum Filtrat kommt das gleiche Volumen Salzsäure, man erhält einen weifsen, amorphen Niederschlag. Man wäscht mit Salzsäure, darauf mit Wasser und trocknet über Schwefelsäure. Der Niederschlag ist dann zerfliefslich, löslich in wenig Wasser und absolutem Alkohol. Bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure kann die wässerige Lösung dieses β-Chlorids ohne Zersetzung weiter verdünnt werden. Ohne Salzsäure tritt Zersetzung durch Hydrolyse ein. Es entsteht eine gelatinöse Masse, die nach dem Waschen und Trocknen sich wieder mit Salzsäure verbinden und das Chlorid, aus dem sie entstanden ist, wieder zurückbilden kann. Das Chlorid hat die Formel $Sn_5O_9Cl_2$, $4\,H_2O$; das durch Hydrolyse entstehende Product $Sn_5O_{11}H_2$, $4\,H_2O$. Letzteres ist die Metazinnsäure von Frémy. Ihre Umwandlung in das Chlorid erfolgt nach der Gleichung: $Sn_5O_{11}H_2 + 2\,HCl = 2\,H_2O + Sn_5O_9Cl_2$.

[1]) Compt. rend. 125, I, 765—768.

Das erhaltene Chlorid ist also Metastannylchlorid. Die Metazinnsäure, welche sich in Gegenwart starker Basen wie eine zweibasische Säure verhält, reagirt in Gegenwart starker Säuren wie eine zweisäurige Base. Man kann sie in ein Metastannat verwandeln, sie aus diesem Salz isoliren, in Metastannylchlorid verwandeln, sie aus der Lösung des Chlorids fällen durch Hydrolyse oder — wenn die Lösung stark sauer ist — durch Zugabe von Marmor und kann das Metastannat wieder regeneriren. Zinnchlorid verwandelt sich in verdünnter Lösung langsam in Metastannylchlorid: $5\,SnCl_4 + 9\,H_2O = Sn_5O_9Cl_2 + 18\,H_2O$. Das Metachlorid unterscheidet sich durchaus von gewöhnlichen Oxychloriden. Man erhält Zinnoxychloride durch Lösen von Zinnsäure in einer Lösung von Zinnchlorid. Salzsäure fällt diese Oxychloride nicht aus ihrer Lösung, verwandelt aber den Ueberschufs des Oxyds in Zinnsäure. Das Metachlorid zeigt in salzsaurer Lösung Reactionen, die von denen des Zinnchlorids abweichen. Dies erscheint dem Verfasser als eine in der Chemie vereinzelt stehende Thatsache. Verdünnte Schwefelsäure z. B. fällt die Lösungen des Metazinnchlorids nicht. Das vom Verfasser erhaltene Metastannylchlorid entspricht dem früher von H. Rose beschriebenen. Ueber Darstellung und Eigenschaften des zweiten Chlorids soll später berichtet werden. *Cn.*

A. Weisbach[1]) bemerkt *über den Argyrodit*, dafs in Folge der Unsicherheit der krystallographischen Bestimmungen an den mangelhaft ausgebildeten Flächen des Minerals die Form *m* dem Dodekaëder, *k* dem Tetraëder, *v* dem negativen Trigondodekaëder, $(3\bar{1}\bar{1})$, angehören könne. Das den knieförmigen Zwillingen zu Grunde liegende Gesetz würde dann lauten: Zwillingsaxe die Normale für Octaëderfläche, Zusammensetzungsfläche, (110). *Sm.*

Metalle.

Allgemeines.

W. N. Hartley u. Hugh Ramage. Ueber die weite Verbreitung einiger seltener Elemente und die Art ihres Auftretens in gemeinen Erzen und Mineralien[2]). — Die Mineralien wurden vor dem Gebläse auf die Gegenwart von seltenen Erzen unter-

[1]) Zeitschr. Kryst. [6] 26, 640. — [2]) Proc. Chem. Soc. 173, 11—13; Chem. Centr. 68, I, 455.

sucht. Untersucht wurden: Thoneisensteine, Kohleneisensteine, Braun- und Rotheisensteine, Magnet- und Spatheisensteine, Bauxite, Manganerze, Blenden, Nickel- und Kobalterze, Zinnerze, Bleiglanze und Pyrite. Von 168 Proben verschiedener Provenienz enthielten 68 Gallium, 30 Indium und 17 Thallium. Rubidium fand sich in 13, zweifelhaft war das Vorkommen in 70 Proben. Indium wurde in allen Eisencarbonaten und Zinnerzen gefunden. Die Bauxite enthielten bis auf einen Fall sämmtlich Gallium. Auch Ag, Cu, Cn, K und Na sind weit verbreitet. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird dahin gegeben, dafs diese seltenen Elemente mit den häufigeren nach dem periodischen System nahe verwandt sind und daher mit ihnen aus der Lösung gefällt werden. *Mr.*

G. Bodländer. Ueber die Constitution einiger Legirungen[1]). — Nach einer ausführlichen Besprechung der modernen Lösungstheorien führt Verfasser die Untersuchungen von Heycock und Neville an über die Schmelzpunktsbestimmungen von Legirungen. Es werden die verschiedenen Beobachtungen der genannten Forscher über die Schmelzpunkte, ferner über die Aufschlüsse aus den Aetzfiguren und über die Durchleuchtung mit X-Strahlen einer Discussion unterzogen. Berücksichtigt werden bei dieser Discussion auch die Arbeiten von Stead, der an Legirungen von Antimon und Zinn Aetzversuche angestellt hat, sowie die mikroskopischen Untersuchungen von Charpy. Hauptsächlich handelt es sich um Legirungen des Zinks mit Kupfer, Silber, Gold, Platin und Blei, auf deren Bedeutung hinsichtlich des Processes der Zinkentsilberung hingewiesen wird. In den meisten Legirungen scheinen nur mechanische Gemische der Krystalle der reinen Metalle vorzuliegen, gewisse Metalle bilden allerdings mit einander bestimmte chemische Verbindungen, die mit ihren Componenten isomorphe Mischkrystalle bilden. *Tr.*

Guntz. Sur les propriétés des métaux retirés de leurs amalgames[2]). — Durch die Raoult'sche Methode der Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung und durch das Studium der elektromotorischen Kräfte von Amalgamen hat es sich gezeigt, dafs die Metalle in denselben in atomistischem Zustande vorhanden sind. Verfasser hat nun gezeigt, dafs Chrom, welches aus seinem Amalgam durch Abdestilliren des Quecksilbers bei niedriger Temperatur erhalten worden ist, pyrophorisch ist, d. h. es verbrennt in den Gasen

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 279—282, 331—334. — [2]) Compt. rend. 122, 465—467.

CO, CO_2, SO_2 etc., eine Eigenschaft, die für den atomistischen Zustand spricht. In der That hat Verfasser für das pyrophore Mangan die thermochemische Gleichung aufstellen können: $Mn + O = MnO + 98,6$ Cal., während Thomson für das geschmolzene Mangan fand: $Mn + O = MnO + 94,8$ Cal., was ergiebt: Mn (pyrophor) = Mn (geschmolzen) + 3,8 Cal. Am Chrom hat Férée die gleichen Beobachtungen gemacht. *Ltm.*

L. Höpfner[1]) wendet zur *Gewinnung von Metallen in porösem Zustande* erst 10 bis 30 Minuten lang eine solche Stromdichte an, dafs der Niederschlag pulverförmig oder blattförmig oder moosartig verästelt wird, dann 4 bis 12 Stunden eine niedrigere, um Haltbarkeit zu erzielen, darauf wieder die höhere u. s. f. Die Reducirung der Stromdichte erfolgt, wenn man sie im Anfange nicht zu hoch nimmt, durch die allmähliche Vergröfserung der Kathodenoberfläche von selbst. Ab und zu wird auf das Metallpolster ein gelinder Druck ausgeübt, damit keine zu grofsen Hohlräume entstehen. Zur Fällung des Bleies sind alkalische Lösungen am geeignetsten, während eine salpetersaure z. B. starre Blätter giebt. *Ps.*

H. S. Blackmore. Darstellen, Umwandeln etc. von chemischen Verbindungen und Gewinnen von Metallen[2]). — Das Patent bezweckt, aus unschmelzbaren oder nur halb schmelzbaren natürlichen Producten chemische Verbindungen, wie Aluminium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryumsulfid, darzustellen. Sollen Sulfide dargestellt oder zersetzt werden, so wird das natürliche Product in einem geschmolzenen Bade suspendirt und mit Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt. Das Sulfid wird dann mit einem geschmolzenen Material oder einem Element, das zu freiem Schwefel eine gröfsere Affinität und am besten ein gröfseres specifisches Gewicht hat als das geschmolzene Sulfidbad, behandelt. So kann man beispielsweise aus Bauxit Aluminiumsulfid darstellen und dieses dann zu Metall reduciren. An Stelle von Schwefelkohlenstoff können auch Verbindungen von Kohlenstoff mit anderen Elementen, wie Phosphor, Tellur oder Selen, verwendet werden. Ultramarin läfst sich gewinnen, indem man z. B. Kaolin in einem geschmolzenen Bade mit Schwefelkohlenstoffdampf behandelt. Alkalicyanide lassen sich aus Eisencarbid, in geschmolzenem Alkalisulfid suspendirt, und Durchleiten von Stickstoff neben Eisensulfid erhalten. Alkalicarbonate werden gewonnen, indem man

---

[1]) D. R.-P. Nr. 87439 vom 11. Mai 1895; Zeitschr. Elektrochem. 3, 130—131. — [2]) Chemikerzeit. 21, 399; Engl. Pat. Nr. 23707.

Thonerde in einem Bade von geschmolzenem Chlornatrium im geschlossenen Behälter suspendirt, überhitzten Wasserdampf durchleitet, die entwickelte Salzsäure sammelt, dann Kohlensäure durchleitet, wodurch Carbonat oder Bicarbonat gebildet und Thonerde wieder frei wird. Schwefelkohlenstoff und Schwefelfluorcarbid (?) werden dargestellt, indem man Holzkohle mit Bleifluorid in einer Retorte zur schwachen Rothgluth erhitzt, Schwefeldampf einleitet und abdestillirt. *Tr.*

Jordis[1]) verwendet bei dem *elektrolytischen Verfahren zur Fällung von Metallen und Legirungen* milchsäurehaltige Bäder. Bei der Versilberung z. B. werden zu einer Silbernitratlösung 10 Proc. Ammoniumlactat gesetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit $D_{qdm} = 0,7$ Amp. gefällt. Zur Verkupferung fügt man der Kupfersulfatlösung Ammoniumlactat und 2 Proc. freie Milchsäure zu und fällt mit $D_{qdm} = 0,5$ bis 0,7 Amp. *Ps.*

Ludwig Mond[2]) führt die *elektrolytische Reduction von Metalloxyden durch Alkaliamalgame* aus. Die Amalgame werden in einer alkalischen Lösung des Metall- (z. B. Zink-)Oxyds als Anode einem rotirenden Metallcylinder als Kathode gegenübergebracht. Das Natrium tritt in die Lösung ein, während das Schwermetall niedergeschlagen wird. Die dabei frei werdende elektrische Energie wird am besten zur Mithülfe bei der elektrolytischen Herstellung der Alkaliamalgame benutzt. *Ps.*

R. Lorenz. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege[3]). — Die Darstellung von Metallhydroxyden durch Fällung mit Alkalihydroxyden hat den Uebelstand, dafs die Niederschläge hartnäckig Alkali festhalten. Man hat daher mehrfach versucht, durch Elektrolyse solche Metallhydroxyde darzustellen, wobei allerdings bei nicht flüchtigen Anionen Diaphragmen nöthig sind während bei der Elektrolyse der Chloride Hypochlorite durch Nebenreactionen entstehen. Diese elektrolytischen Methoden leiden ferner an dem Uebelstande, dafs die entstandenen Hydroxyde als feste Krusten die Elektrode überziehen und mechanisch entfernt werden müssen

[1]) Franz. Pat. Nr. 248118 vom 8. Juni 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets 74; dasselbe Verfahren ist in Deutschland unter Nr. 92132 v. 5. Juni 1895, in England unter Nr. 11298 von 1895 und in den Ver. Staaten von Amerika unter Nr. 570554 patentirt worden. D. Ref. — [2]) Engl. Pat. Nr. 12018 von 1895; Zeitschr. Elektrochem. 2, 176—177; D. R.-P. Nr. 88443 vom 28. Juni 1895; Zeitschr. Elektrochem. 3, 169—170; Franz. Pat. Nr. 248789 vom 9. Juni 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets 74. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 436—441.

und dafs sie nur auf solche Metalle angewendet werden können, deren Zersetzungsspannung gröfser als die des Wassers ist. Verfasser hat nun folgende einfache Methode einer grofsen Anwendbarkeit fähig befunden. In ein Bad irgend eines Alkalisalzes taucht man eine Platinkathode und als Anode das Metall, aus dem Hydroxyd dargestellt werden soll. Durch den Strom wird das Metall gelöst, gleichzeitig treten in Folge Secundärreaction Hydroxylionen um die Kathode herum auf. Rührt man nun zweckmäfsig die Flüssigkeit um, so fällt das Hydroxyd aus. Diese Combination von Elektrolyse und Fällungsreaction erlaubt es nun, zunächst unter denselben Strom- und Concentrationsverhältnissen grofse Mengen des Hydroxyds darzustellen, das, unter Voraussetzung reiner Metalle, ganz rein erhalten wird. Kupfer in Chlorkaliumlösung liefert gelbrothes Cuprooxyd, in KNO_3-Lösung blaues $Cu(OH)_2$. Silber in KCl ist nicht verwendbar. In KNO_3 wird schwarzes Ag_2O erhalten. Mg, Zn, Cd geben nach dieser Methode sehr leicht reine Hydroxyde. Hg giebt in KNO_3-Lösung nur Oxydul. In Chlorkaliumlösung wird kein Niederschlag erhalten, es hat sich demnach wohl Kalomel gebildet. Al giebt in KCl-Lösung leicht reines Hydroxyd. Wird Tl in KNO_3 oder K_2SO_4 elektrolysirt, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut, wohl aus Suboxyd bestehend, nach längerem Stromdurchgang scheiden sich braune Flocken ab. Zinn liefert nur Orthozinnsäure, die auf anderem Wege nur schwierig erhalten wird. Blei giebt weifses Bleihydroxyd. Antimon und Wismuth geben kein Hydroxyd. Mn und Ferromangan geben sich bald bräunendes Manganhydroxyd. Fe in KCl oder K_2SO_4 liefert $Fe(OH)_2$, in KNO_3 dagegen $Fe(OH)_3$. Ni geht in KNO_3 nur schwer in Lösung, leicht dagegen in KCl unter Bildung des Hydroxyds. *Mr.*

M. Body. Zur Verarbeitung geschwefelter Erze [1]). D. R.-P. Nr. 89770. — Das zerkleinerte Erz wird mit Alkali- oder Erdalkalisulfaten, -nitraten, -carbonaten oder -hydraten und Kohle erhitzt und dann die Masse in Wasser geworfen. Die gebildeten Sulfosalze lösen sich, während sich ein magnetischer Niederschlag und taubes Material absetzt. In die decantirte Lösung wird ein mit dem Ofen entströmenden Schwefligsäuregasen geschwängerter Luftstrom geleitet; dadurch werden Schwefeleisen und andere Schwefelmetalle, aufser Arsen- und Antimonsulfid, gefällt. Der Niederschlag enthält alles Gold und Silber, welche in bekannter Weise durch Verbleiung und Kupellation gewonnen werden. Aus

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 57—58.

der Lösung scheiden sich Arsen und Antimon durch längeres Stehen von selbst, schneller durch Einführung von Säuredämpfen ab. Der magnetische Niederschlag enthält auch etwas Gold. Dasselbe wird nach schon bekannten Methoden durch Chlor, Brom oder Cyanide gewonnen. *Ltm.*

W. Grillo und M. Liebig. Abscheidung von Metallen aus ihrer Schwefelverbindung[1]). D. R.-P. Nr. 92243. — Zweck dieses Verfahrens ist es, alle Metalle aus ihren Schwefelverbindungen zu gewinnen, die geringere Affinität zum Schwefel besitzen als Eisen. Es wird das betreffende Erz in luftdicht verschlossenen Gefäfsen mit flüssigem Eisen bis über den Siedepunkt (bei gewöhnlichem Druck) des zu reducirenden Metalles erhitzt, und das Metall scheidet sich flüssig unter einer Decke von Schwefeleisen ab, da es unter dem Druck seines eigenen Dampfes steht. Nach Abkühlung bis unter den Siedepunkt und die Entzündungstemperatur des Metalles wird die Schmelze abgelassen. *Ltm.*

A. von Siemens. Behandlung von Metallsulfiden[2]). Engl. Pat. Nr. 7123. — Arsen-, Antimon- und Quecksilbersulfide werden mit Alkalierdesulfhydraten oder -sulfiden behandelt. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff und lösliche Doppelsulfide der Metalle und Erden bilden sich. Wird die Lösung elektrolysirt, so wird an der Kathode durch den sich bildenden Wasserstoff Schwefelwasserstoff entwickelt und Antimon etc. gefällt, an der Anode wird dann durch den sich bildenden Sauerstoff das Calcium-etc.-sulfhydrat in Sulfid verwandelt. Durch Behandlung desselben mit Kohlensäure tritt folgende Reaction ein: $2\,CaS_2 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,CaCO_3 + 3\,H_2S + 3\,S$. Der entstandene Niederschlag wird zur Rothgluth erhitzt, dabei entweicht Kohlensäure, welche zu obiger Reaction benutzt wird. Der gebildete Aetzkalk und Schwefelwasserstoff werden zu neuen Sulfhydratlaugen verwendet. *Ltm.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. VII. Mittheilung. Ueber die Molekulargröfse anorganischer Salze[3]). — Um die Molekulargröfse anorganischer Salze nach der Siedemethode zu bestimmen, wurden passende organische Lösungsmittel gesucht. Als solche wurden in erster Linie stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen versucht, weil nach Ansicht des Verfassers der Lösungsvorgang stets unter

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 374—375. — [2]) Chemikerzeit. 21, 709. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 1—41. In Gemeinschaft mit Ferchland, Schmujlow, Maiborn und Stephani.

chemischer Betheiligung des Lösungsmittels vor sich geht, und gerade Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen das gröſste Bestreben haben, Additionsproducte nach Art der Hydrate zu bilden. In vielen Fällen konnten derartige Additionsproducte in festem Zustande isolirt werden. — Die Untersuchung erstreckte sich vorzugsweise auf wasserfreie Halogensalze, die mit ebenfalls wasserfreien Lösungsmitteln behandelt wurden. — Auſser den weiter unten genauer mitgetheilten Resultaten wurden folgende qualitative Ergebnisse erhalten. In *Pyridin* scheinen von den Alkalisalzen nur Lithiumsalze löslich zu sein. *Lithiumchlorid* löst sich langsam, aber reichlich zu einer syrupdicken Flüssigkeit (wahrscheinlich Pseudolösung). *Kupferbromid* und *-chlorid* sind löslich, *Kupfersulfat* wird nicht verändert. *Mercuronitrat* und *-chlorür* werden in sich lösendes Mercurisalz und Quecksilber gespalten. (Verfasser faſst daher Kalomel als Additionsproduct von Quecksilberchlorid und Quecksilber auf.) *Aluminiumchlorid* löst sich unter starker Wärmeentwickelung. *Bleichlorid* scheint wenig löslich zu sein. *Bleijodid* wird in ein Additionsproduct verwandelt. Unlöslich ist *Nickelchlorür.* Die *Amine* zeichnen sich ebenfalls durch groſses Lösevermögen aus. *Paratoluidin* löst Cadmiumjodid, Eisenchlorür, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Antimontrichlorid. Auch *Anilin* löst eine Reihe von Haloiden. *Bleichlorid* scheint in Monaminen unlöslich zu sein, dagegen relativ leicht in *Aethylendiaminmonohydrat. Dipropylamin* löst Kupferchlorid mit dunkelblauer Farbe. Die *fetten Nitrile* lösen im Allgemeinen weniger als die aromatischen. *Propionitril* löst *Cadmiumjodid* in der Hitze weniger als in der Kälte. *Benzonitril* löst Silbernitrat sehr reichlich, ferner *Kobaltchlorür*, *Zinnchlorid*, *Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupferchlorür.* Beim Erkalten der heiſsen Lösungen scheiden sich aus der $CoCl_2$-Lösung blaue, aus der $CuCl$-Lösung weiſse Nadeln ab. Die Lösung von Quecksilberjodid scheidet weiſse Krystalle ab, die sich rasch in rothe umwandeln. *Phosphorpentachlorid* löst sich leicht in heiſsem Benzonitril und krystallisirt beim Abkühlen anscheinend unverändert aus. Auch *Aethyl-, Methyl-* und *Amylsulfid* zeichnen sich durch gutes Lösevermögen aus, besonders die ersteren beiden. — *Quecksilberjodid* zerflieſst in den Sulfiddämpfen und bildet ein unbeständiges gelbes Additionsproduct. Eisenchlorid (nicht -chlorür) ist leicht löslich in Aethylsulfid. — Die gegen Auflösung in allen genannten Lösungsmitteln indifferentesten Salze sind Chromchlorid, Nickelchlorür und die Bleihaloide.

P. Ferchland. Ueber Verbindungen des Piperidins mit

anorganischen Salzen. Molekulargewichtsbestimmungen mit Piperidin als Lösungsmittel. — Die Additionsproducte konnten meistens leicht durch Auflösen der betr. Salze in heifsem Piperidin und Abkühlenlassen der Lösung erhalten werden. *Chlorsilberpiperidin*, AgCl + 2 Pip, krystallisirt in Nadeln, verliert an der Luft Piperidin, wird durch Wasser in die Componenten zersetzt. *Bromsilberpiperidin*, analog dem vorigen, leichter löslich in überschüssigem Piperidin. *Jodsilberpiperidin*, AgJ + 1 Pip, wird durch Wasser nicht vollständig zerlegt. *Silbernitratpiperidin*, $AgNO_3$ + 5 Pip. Silbernitrat löst sich sehr reichlich unter Wärmeentwickelung bis zur Syrupconsistenz in Piperidin. Die Verbindung krystallisirt bei — 10° in Nadeln aus. *Quecksilberchlorid* und *-jodid* werden durch Piperidin zu Quecksilber reducirt. *Kupferchlorür* löst sich farblos. Es gelang nicht, das Additionsproduct zu isoliren. *Kupfersulfat* (wasserfrei) wird durch Kochen mit Piperidin in eine unlösliche blaue Verbindung verwandelt, $CuSO_4$ + 3 Pip. *Cadmiumchloridpiperidin*, $CdCl_2$ + 2 Pip, in Piperidin schwer löslich, ziemlich luftbeständig. *Cadmiumbromidpiperidin* krystallisirt in schönen Nadeln, verliert an der Luft 1 Mol. Piperidin. *Cadmiumjodidpiperidin*, prismatische Nadeln, luftbeständig. Wasserfreies *Magnesiumchlorid* wird von Piperidin nicht verändert. Wasserfreies *Zinkchlorid* bildet luftbeständige Nadeln mit ca. 2 Mol. Piperidin. *Kobaltchlorür* löst sich reichlich mit blauer Farbe; das Additionsproduct liefs sich nicht isoliren. *Nickelchlorür* wird von Piperidin nicht verändert. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode, wobei die Constante des Piperidins mit Anthracen und Diphenylamin festgestellt wurde, ergaben für Silbernitrat, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Zinkchlorid und Kobaltchlorür angenähert das einfache Molekulargewicht. Jodsilber zeigt das doppelte und Chlor- resp. Bromsilber das zwei- bis dreifache (341 resp. 436).

W. Schmujlow bestimmte das Molekulargewicht in Pyridin. Kupferchlorid, Kupferbromür, Bleinitrat, Eisenchlorür, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinnchlorür, Zinnbromür, Cadmiumjodid, Silbernitrat, Kobaltchlorür und -bromür und Aluminiumchlorid zeigten einfaches Molekulargewicht; Kupferchlorür ein um 20 Proc. höheres, Quecksilberchlorid und -jodid ein um 20 bis 30 Proc. zu geringes. Kupfercyanür löst sich bimolekular. Isolirt wurde Bleinitratpyridin, $PbNO_3$ + 3 Py, eine krystallinische, leicht zersetzliche Verbindung.

A. Maiborn bestimmte Molekulargewichte in Methylsulfid. Zinkchlorid, -bromid, -jodid, Kupferchlorid, -bromür, Quecksilber-

jodid, -chlorid, -methylchlorid, -methyljodid und Cadmiumjodid zeigten einfaches Molekulargewicht, während Kupferchlorid etwa 20 Proc. zu hohe Werthe lieferte. Dargestellt wurden $(CuCl)_2S(CH_3)_2$, farblose Tafeln, unbeständig; ferner $CdJ_2(CH_3)_2J$ und $HgJ_2(C_2H_5)_2S$.

M. Stephani untersuchte Aethylsulfid und Benzonitril als Lösungsmittel. In Aethylsulfid zeigten Zinnchlorür, -bromür, Cadmiumjodid, Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid, -methylchlorid und -methyljodid einfaches Molekulargewicht, während Kupferchlorür und -bromür um ca. 40 bis 50 Proc. zu hohe Werthe bei der Polymerisation aufwiesen. In Benzonitril waren Silbernitrat, Quecksilberchlorid und -jodid monomolekular.

Zusammenfassung der Resultate. Die Gesammtheit der mitgetheilten Resultate ergiebt, dafs in der That flüssige stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen ein ausgesprochen starkes Lösevermögen zeigen. Das Lösevermögen scheint allgemein in ursächlichem Zusammenhange mit der Bildung von Hydraten und hydratähnlichen Verbindungen zu stehen. Die Ionenbildung in wässeriger Lösung erfolgt wahrscheinlich ebenfalls unter gleichzeitiger Hydratation. — Zu Molekulargewichtsbestimmungen eignet sich am besten Pyridin, nächstdem Piperidin, Methyl- und Aethylsulfid und Benzonitril. Die fetten Nitrile eignen sich weniger, da sie sich beim längeren Sieden verändern. Die Bestimmungen ergaben in den meisten Fällen das Vorhandensein einfacher Molekeln. Auch bei Aluminiumchlorid, Zinnchlorür, Kupferchlorür und Kupferbromür, Eisenchlorid und -chlorür. Zum Theil treten auch Di- und Trimolekeln auf: Silberchlorid, -bromid, -jodid, Kupferchlorür, -bromür, -cyanür. Kupferchlorür in Methylsulfid besteht zu zwei Dritteln aus $CuCl$, zu einem Drittel aus Cu_2Cl_2. Dafs es sich in diesem Falle nicht etwa um elektrolytische Dissociation von Cu_2Cl_2 in Cu_2Cl und Cl handelt, geht aus der sehr geringen Leitfähigkeit hervor. Die Constitution der Polymolekeln stellt sich Verfasser analog der Constitution der sog. Doppelsalze vor, also derart, dafs die Bindung nicht von Metallatom zu Metallatom, sondern von Metallatom zu Säureradical erfolgt, z. B. $Cu_2Cl_2 = \underbrace{CuCl\,.\,CuCl}$. *Lt.*

A. Miolati und U. Alvisi. Ueber das elektrolytische Verhalten einiger *complexer Fluor- und Fluoroxysalze* [1]). — Zur Prüfung der Werner'schen Theorie weisen Verfasser darauf hin, dafs in den complexen Fluorverbindungen häufig eine gröfsere

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 6, 376.

als die nach der Theorie anzunehmende „Coordinationszahl“ 6 für die Atome sich ergiebt, die als Mittelpunkt der complexen Molekel aufzufassen sind. Von den vielen daraufhin zur Untersuchung geeigneten Salzen, die Mo, Ur, Nb, Si, Ti, Zr und Ta enthalten, konnten nur folgende beschafft und untersucht werden:

$(NH_4)_3MoO_2Fl_5$; $(NH_4)_3SiFl_7$; $K_3UrO_2Fl_5$; $(NH_4)_3UrO_2Fl_5$.

Es wurden die molekularen elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt, wonach sich die beiden ersteren als hydrolytisch gespalten ergaben, während das Kaliumuranylfluorid sich vollständig wie das Salz einer dreibasischen Uranylfluorwasserstoffsäure verhielt, indem die Differenz der molekularen Leitfähigkeiten für die Verdünnungen von 1024 und 32 Litern $\Delta = 29{,}6$ betrug; ganz analog verhielt sich das Ammonsalz, welches für $\Delta = 29{,}1$ ergab. Die Differenzen ergeben durch ihre Annäherung an den Werth 3×10 nach der Ostwald'schen Valenzregel (1887 und 1888) deutlich die Dreiwerthigkeit der Säure. Das Anion UrO_2Fl_5 enthält offenbar eine gröfsere Anzahl Atome dem Uran coordinirt, als der Werner'schen Maximalzahl 6 entspricht. Eine Anzahl weiter untersuchter complexer W-, Mo- und Ti-Fluoride liefs in Folge von Hydrolyse keine einfachen Resultate erkennen. *Ab.*

K. A. Hofmann. Eine neue Classe von Metallammoniakverbindungen[1]). II. Mittheilung. — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ammoniakalische Lösungen und Suspensionen von Metalloxyden erhält Verfasser Metallammoniakderivate der Trithiokohlensäure. *Kobaltverbindungen.* Das schwarze, bereits früher[2]) beschriebene Triaminsalz, $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, erwies sich nach sechsmonatlichem Liegen als unverändert. Versuche, mehr Ammoniak in den Complex einzuführen, führten zu keinem Resultat; unter wässerigem Ammoniak oxydirt sich die Substanz nach monatelangem Stehen zu $C_2S_8Co_2(NH_3)_6O_3$, wahrscheinlich einem Derivat der Thioschwefelsäure. Nebenher entsteht eine Kobaltisulfitammoniakverbindung. Durch Säuren werden die Ammoniakmoleküle dem Triamin nur langsam entzogen. Durch rauchende Salzsäure entsteht eine blaue Lösung und ein schwarzes Krystallpulver von der empirischen Zusammensetzung $Co_2C_2ClS_{14}O_{10}H_{26}$; 60 procentige Essigsäure giebt schwarzes $(CS_3)_3Co_2S(NH_3)_2 . C_2H_7O_2 + 4H_2O$; Essigsäureanhydrid, $C_2S_8Co_2(NH_3)_5$; Diazobenzolnitrat, $C_2S_8Co_2(NH_3)_5H_2O$, eine Substanz, die in Wasser ein wenig, in Alkohol mehr löslich ist (mit gelber Farbe). Natronlauge löst mit intensiv grüngelber Farbe. Durch

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 263—281. — [2]) Daselbst 11, 379.

Einwirkung von salpetrigen Dämpfen auf das Triamin entsteht das Erdmann'sche Triaminnitrit $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$. — Die Nitroprussidreaction tritt mit dem ursprünglichen Triamin nicht ein, weder in alkalischer, noch in neutraler Lösung, ebenso wenig tritt mit Silber der Schwefelsilberfleck auf; Jodäthyl und Jodmethyl geben keine Mercaptanreaction. Daraus schliefst Verfasser, dafs der Thiokohlensäurerest direct an das Kobalt gebunden ist, entsprechend der Theorie von Werner und entgegen Jörgensen. — Auch auf andere Weise gelang es nicht, Körper mit mehr Ammoniak darzustellen. Durch kurzes Schütteln von Kobaltihydroxyd mit 10 Proc. wässerigem Ammoniak und 3 Mol. Schwefelkohlenstoff auf 2 Mol. Kobaltihydroxyd entsteht das dichroitische (grün nach braun) $C_2S_7Co_2(NH_3)_5 2H_2O$, nach längerem Stehen schwarzes $CS_4CoH(NH_3)_3$. Wasser löst beide Substanzen mit gelber, Natronlauge mit grüngelber Farbe. Erstere Substanz verliert an feuchter Luft Schwefelwasserstoff. Die letztere Verbindung enthält den Schwefel direct an Kobalt gebunden. *Kupferverbindungen.*. Ammoniakalische Kupferchlorür- oder Kupfersulfatlösungen geben, mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, einen braunrothen Körper, der nicht isolirt werden konnte. Bei längerer Einwirkung entsteht ein fuchsinglänzender, krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag, CS_3CuNH_3. Durch 60 proc. Essigsäure entsteht daraus die ammoniakfreie Verbindung CS_3Cu_2S, bronzeglänzende, unlösliche Krystalle. Kupfersulfat mit überschüssigem 6 proc. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff giebt nach vier bis fünf Wochen bei 0° eine stark pleochroitische (gelbgrün nach violett) Verbindung von der Zusammensetzung $C_2S_5Cu_3(NH_3)_6O_6$. Ueber concentrirter Schwefelsäure verlor der Stoff weder Ammoniak noch Wasser. Starke Natronlauge zersetzt in Cuprihydroxyd, Schwefelsäure und einen noch nicht näher untersuchten Körper. *Zink- und Cadmiumverbindungen.* Ammoniakalische Zink- und Cadmiumlösungen geben mit Schwefelkohlenstoff Niederschläge. Die lachsfarbige Zinkverbindung hat die Zusammensetzung $CS_3Zn(NH_3)_2$, die farblose Cadmiumverbindung konnte wegen der Zersetzlichkeit nicht analysirt werden. *Platinverbindungen.* Kaliumplatinchlorür, mit Ammoniakwasser und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, giebt lange, rothe Prismen, die in Wasser, Ammoniak und Natronlauge unlöslich sind und die Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2S_3C + 1aq$ haben. Im Vacuum über Schwefelsäure geht allmählich das 1 Mol. Wasser fort, dagegen kein Ammoniak. Die Nitroprussid-, die Mercaptan- und die Schwefelsilberreaction bleiben aus, so dafs der Thiokohlensäurerest direct an das Metall

gebunden angenommen werden mufs. Ferner wurden dargestellt, aber nicht näher untersucht: $Pt_2Cl_2(NH_3)_4S_3C$ (rothe Krystallnadeln) und $C_2S_5PtNH_3$ (schwarzes krystallinisches Pulver) — wahrscheinlich ein Platosaminderivat der Pyrothiokohlensäure. *Lt.*

Alexander Scott. A new series of mixed sulphates of the vitriol group [1]). — Der Verfasser hat durch Mischen der Lösungen einfacher Vitriolsalze und Fällen derselben mit concentrirter Schwefelsäure verschiedene Doppelverbindungen gewonnen. Namentlich ein Doppelsalz aus Ferro- und Kupfersulfat ist auf bezeichnete Weise dargestellt worden. Es besitzt eine braune Farbe und hat die Zusammensetzung $CuSO_4 . 2FeSO_4 + 3H_2O$, doch können durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Reagentien auch noch Doppelverbindungen von etwas anderer Zusammensetzung erhalten werden. Ferner hat der Verfasser andere Doppelvitriole, nämlich Kupferzinksulfat (weifs), Kupfernickelsulfat (blafsgrüngelb), Kupfermagnesiumsulfat, Kupfermangansulfat (hellgelb), Kupferkobaltsulfat (blafsroth), Ferrozinksulfat (weifs), Ferromangansulfat (matt hellroth), Ferrochromosulfat (blafs gelbgrün), Kobaltnickelsulfat (hellroth) u. s. w. dargestellt. *Ltm.*

B. Neumann. Die Entmischung der Legirungen und die Folgerungen für eine rationelle Probenahme [2]). — Bei den Handelsanalysen von Legirungen fällt besonders ein bis heute nicht gebührend berücksichtigter Fehler ins Gewicht, der darin besteht, dafs während des Erstarrungsprocesses der zunächst homogene Schmelzflufs seine Einheitlichkeit verliert, sich entmischt. Am bekanntesten ist die Erscheinung an Bronzegufsstücken, bei denen häufig die weifsen Zinnflecke mit blofsem Auge erkennbar sind. Solche Entmischungen treten aber auch beim Werkblei und in den Rohkupferblöcken auf. Streng zeigte an einem Werkbleibarren, dafs die Verunreinigungen sich an der Oberfläche concentrirt hatten und nach unten zu beträchtlich abnahmen. Sogar das specifische Gewicht wird dadurch wesentlich modificirt. Am oberen Ende eines Werkbleiblockes betrug es 10,321, am unteren Ende 10,824. Palgen bewies dasselbe für das Gufseisen, der Obertheil des Gufsblockes ist phosphorreicher als der Untertheil, am meisten Phosphor hatte sich in der Mitte concentrirt, wo das Metall am längsten flüssig blieb. Die Entmischung tritt hier schon in der Giefspfanne ein; die erstgegossenen Blöcke sind die reinsten. Rosenlecher fand die vorbeschriebenen Erscheinungen bei einer systematischen Untersuchung über die Vertheilung des

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 564—568. — [2]) Chemikerzeit. 21, 1024—1028.

Silbers im Werkblei bestätigt, die am schnellsten gekühlte Oberfläche war die silberreichste. Im Widerspruch hiermit stehen die Angaben einer Reihe von Autoren — Hofmann, Piquet, Kempf und Nenninger und Rath —, wonach die Edelmetalle sich nach dem Boden zu stark concentriren. Daraus kann nur mit Sicherheit der Schlufs gezogen werden, dafs die Vertheilung der Edelmetalle in dem erstarrten Schmelzflufs eine unregelmäfsige ist. Für Kupferblöcke liegen Untersuchungen von Keller vor. Nach diesen Zahlen ergiebt sich wiederum ein Zunehmen der Edelmetallgehalte nach dem Erstarrungsmittelpunkte zu, am Boden war das wenigste Edelmetall vorhanden. Vollkommen abweichend von den vorstehenden Kupfersorten verhielt sich ein gold- und silberreicheres Raffinadkupfer und ein Block Schwarzkupfer; in beiden Fällen war die Verunreinigung nach den Begrenzungen gewandert, in der Mitte ein reineres Kupfer zurücklassend. Bei stark verunreinigten Goldbarren fand ebenfalls eine höchst ungleiche Vertheilung statt. Um in solchen Fällen eine richtige Durchschnittsprobe zu finden, kann man mit Matthey aus der entmischten Legirung eine homogene durch Zusatz der einen oder anderen Componenten darstellen. Bisweilen führt auch Umschmelzen und -Giefsen von dünnen Platten zu brauchbaren Analysenmustern. In den meisten Fällen mufs man sich aber einem rationellen Anbohren oder einer systematischen Anmeifselung bedienen. *Mr.*

H. Lescoeur. Ueber die alkalimetrische Bestimmung der Metalle[1]). — *Allgemeine Grundsätze.* Für die in Wasser löslichen Metalloxyde ist die alkalimetrische Bestimmung unter Anwendung von Lackmus vorzuziehen. Neben Lackmus ist als Indicator das weit empfindlichere Phenolphtaleïn und das Helianthin besonders bei den unlöslichen Basen anzuwenden; jedoch sind bei ihrer Anwendung besondere Umstände zu beachten. Mit Hülfe des Helianthins und einer titrirten Säure ist die unlösliche Base zu ermitteln, indem man z. B. in einer bestimmten Menge Kupfernitratlösung das Kupferoxyd mit Natronlauge fällt, den Niederschlag in $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure löst und den Säureüberschufs mit $^1/_{10}$-Normal-Alkali unter Zusatz von Helianthin zurücktitrirt. Bei Phenolphtaleïn titrirt man eine Thonerdealaunlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Alkali. Anstatt direct mit Normal-Alkali zu titriren, ist es bisweilen vortheilhaft, zunächst einen bekannten Ueberschufs von Normal-Alkali und denselben nach dem Kochen und nach eventueller Filtration nach Zusatz von Phenolphtaleïn

[1]) Bull. soc. chim. 17/18, 26—56, 119—144, 706—712.

mit Normal-Säure zurückzumessen. Hat man eine Lösung mit einer Metallbase und überschüssiger Säure, so färbt sich auf Zusatz von Alkali das Helianthin, sobald die Säure gesättigt ist; bei der weiteren Fällung der Base ist die Flüssigkeit farblos, bis bei überschüssigem Alkali eine Rothfärbung des Phenolphtaleïns eintritt. Aus der Differenz der verbrauchten Mengen ergiebt sich die Menge der gefällten Base. Enthält die Lösung eine Metallbase und einen Ueberschufs an Alkali, so titrirt man mit Säure und treten dabei die Reactionen in umgekehrter Reihenfolge ein. *Indicatoren und Normal-Lösungen.* Von Phenolphtaleïn verwendet man eine alkoholische Lösung von 1 g in 30 g Alkohol, von Helianthin eine solche von 1 g in 100 ccm Alkohol. Erstere verwendet man vortheilhaft in verdünnten, letztere in concentrirten Lösungen. Bei Phenolphtaleïn stört Kohlensäure, aufserdem die Reaction einiger Metalloxyde (Magnesia, Blei, Silber) gegenüber Phenolphtaleïn und die durch Alkali entstehenden Niederschläge. Helianthin ist ein sehr präciser Indicator bei starken Mineralsäuren, weniger bei schwachen Säuren, sowie bei Eisenperoxyd. Am Schlufs der weiteren Ausführungen über die Controle der Normal-Lösungen giebt Verfasser an, dafs er seit einigen Jahren die Pikrinsäure hierzu verwendet. *Magnesium.* Sein Oxyd ist weniger löslich als die anderen Erdalkalien und kann deshalb als solches bestimmt werden; es ist aber noch so weit löslich, dafs es sich mit Phenolphtaleïn roth färbt. Diese Eigenschaften ermöglichen eine schnelle Bestimmung des Magnesiums in seinen Salzen und seine Trennung von anderen Metallen. Als Versuchsflüssigkeit diente eine Lösung von Magnesiumsulfat, deren Gehalt durch die Gewichtsanalyse controlirt wurde. In dieser Lösung wurde die Magnesia mit Natronlauge gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, Filter nebst Filterinhalt in Wasser suspendirt, nach Zusatz von Phenolphtaleïn und von überschüssiger Normal-Säure gekocht und der Ueberschufs an Säure mit Normal-Alkali zurücktitrirt; eine directe Titration mit Säure gelingt nicht; es ist gleichgültig, ob die Magnesia durch ein Alkalicarbonat oder Aetzkali gefällt wird. Bei der Trennung der Magnesia von anderen Oxyden ersieht man aus der Färbung den Anfang der Fällung der Magnesia; man filtrirt deshalb jetzt zunächst die unlöslichen Basen ab und versetzt dann das Filtrat weiter mit Alkali zur Fällung der Magnesia und erhält diese durch Filtration, während sich die löslichen Basen im Filtrat befinden. So gelingt es, Zink und Magnesium in dieser Weise zu trennen, indem man eine Lösung beider nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^{1}/_{10}$-Normal-Lauge im

Ueberschufs versetzt, kocht und den Laugenüberschufs mit $^1/_{10}$-Normal-Säure zurückmifst; die Differenz giebt den Gehalt an in der Normallauge unlöslichen Basen, also hier Zink; man filtrirt und bestimmt in dem Filtrat die Magnesia in der obigen Weise. Bei der Trennung der Magnesia von der Thonerde bieten sich insofern Schwierigkeiten, als letztere die Magnesia zum Theil unlöslich macht und man daher bei Zusatz von Alkali bei Beginn der Magnesiafällung nicht mehr die gesammte Magnesia in Lösung hat. Man verwendet deshalb einen Ueberschufs von Alkali, worin Aluminiumoxyd sich löst, filtrirt den Niederschlag ab, versetzt letzteren mit Säure und titrirt diese in der obigen Weise mit Alkali zurück. Bei Gegenwart von Kalk erhält man die Gesammtmenge von Kalk und Magnesia nach diesem Verfahren und trennt diese dann durch Fällung des Kalks mit Ammoniumcarbonat. *Bestimmung des Zinks (in Gemeinschaft mit* Cl. Lemaire). Bei der Gewichtsanalyse schliefst das Zinkoxyd oft noch Alkali ein; diese Fehlerquelle wird durch die alkalimetrische Bestimmung bei Anwendung von zwei Indicatoren, Phenolphtaleïn und Helianthin, vermieden. Man fällt das Zink mit Natriumcarbonat, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, kocht Filter nebst Filterinhalt in einer bestimmten Menge Normal-Säure, läfst erkalten, titrirt unter Zusatz von Helianthin mit Normal-Alkali bis zur Orangefärbung; darauf giebt man Phenolphtaleïn zu und vollendet die Titration. Zinkblende wird in überschüssiger Salzsäure gelöst, das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzink wird in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gekocht und das Zink wie oben bestimmt. *Bestimmung von Blei (in Gemeinschaft mit* Delsaux). Die Titration mit Natriumcarbonat und Phenolphtaleïn in der Wärme giebt gute Resultate, ebenso die Titration des bei der Fällung mit Alkali erhaltenen Niederschlages nach Lösen in $^1/_{10}$-Normal-Salpetersäure mit Alkali unter Zusatz von Helianthin. Auch hier empfiehlt sich die Anwendung von zwei Indicatoren, wie bei Zink. Bei Bleisulfat verläuft die Reaction $PbSO_4 + CO_3Na_2 = PbCO_3 + Na_2SO_4$ nur langsam; man mufs deshalb den Niederschlag einige Zeit stehen lassen und ist derselbe mit alkoholischem Wasser auszuwaschen. Die Unlöslichkeit des Bleisulfats ermöglicht eine leichte Trennung von anderen Metallen (Kupfer, Zink), indem man das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der Nitratlösung der Metalle fällt und wie oben bestimmt. Bei Erdalkalien, deren Sulfate ebenfalls unlöslich sind, bewirkt man die Trennung durch Aetzalkali, welches Bleioxyd fällt, nicht aber die Oxyde der Erd-

alkalien. Bei Legirungen löst man in Salpetersäure. Bei Erzen löst man in Salzsäure, fällt mit Alkali unter Zusatz von Phenolphtaleïn, filtrirt, kocht den Niederschlag mit Schwefelsäure und Alkohol und verfährt wie oben. *Bestimmung von Aluminium.* Bei der directen Titration mit Alkali ist das Phenolphtaleïn dem Lackmus als Indicator vorzuziehen; in verdünnten Lösungen erhält man damit gute Resultate; ob Alkali- oder Barytlauge zur Titration verwendet wird, scheint gleichgültig zu sein. Bei der Verwendung von Helianthin erhält man zu niedrige Resultate und wirkte diese Unsicherheit der Helianthinreaction auch bei der Verwendung der zwei Indicatoren ein. Die Löslichkeit der Thonerde in Barytwasser ermöglicht die Trennung von anderen Oxyden, welche darin (mit Ausnahme von Beryllium) kaum löslich sind. Durch die Gegenwart anderer Oxyde (Magnesia, Eisen, Zink, Kupfer) wird die Löslichkeit der Thonerde in Barytwasser vermindert und mufs man deshalb das Lösungsmittel öfters nach und nach einwirken lassen. *Bestimmung von Eisen.* Bei *Eisenoxydul* fällt die Titration mit Chamäleon etwas zu hoch aus. Die Titration mit Alkali und Phenolphtaleïn als Indicator ist nur bei verdünnten Lösungen möglich, da sonst der Niederschlag die Endreaction nicht hervortreten läfst; eine Verdünnung braucht nicht einzutreten, wenn man einen Ueberschufs von Alkali verwendet und mit Säure zurücktitrirt. Barytlauge ist weniger vortheilhaft als Natronlauge. Bei Anwendung von Helianthin führt man das Eisen in Sulfat über, löst dieses in Säure von bekanntem Gehalt und titrirt mit Alkali. Bei Anwendung von zwei Indicatoren giebt man zu der Eisensalzlösung Helianthin, darauf Alkali bis zur citronengelben Farbe, dann Phenolphtaleïn und titrirt darauf mit Alkali bis zu Ende. Bei *Eisenoxyd* giebt Phenolphtaleïn gute Resultate; bei Anwendung von Helianthin mufs das Oxyd erst in Oxydul übergeführt werden. *Bestimmung von Kupfer (in Gemeinschaft mit* Delsaux). Das Kupfer kann leicht mit Alkali und Anwendung von zwei Indicatoren bestimmt werden. Bei Anwendung von Helianthin wird das Kupfer mit Natronlauge gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, Filter nebst Inhalt mit Normal-Salzsäure und Helianthin versetzt und dann mit Alkali titrirt. Bei Anwendung von zwei Indicatoren setzt man erst einen Ueberschufs von Alkali hinzu und titrirt mit Säure zurück. Die Färbung der Lösung und des Kupferniederschlages stören den Farbenumschlag nicht. Bei der Glucosebestimmung erhält man nach diesem Verfahren ebenso genaue Resultate, wie nach der Methode von Soxhlet, wenn man das Kupferoxydul durch ein Asbestfilter

filtrirt, in Salpetersäure löst und das Kupfer unter Anwendung von zwei Indicatoren titrirt. Die Menge des reducirten Kupfers ist nicht nur von der Menge der Glucose abhängig, sondern auch die Zeitdauer des Kochens ist von Einfluſs; nach zehn Minuten ist die Reduction vollständig; nachher löst sich ein Theil des Kupfers wieder auf; nach einer Stunde beträgt der Verlust 8 mg Kupfer. Diese Einwirkung findet auch in der Kälte statt und ist die Filtration des Kupferniederschlages sofort auszuführen. *Bestimmung von Silber* (*in Gemeinschaft mit* Demoulin). Bei der Titration mit Alkali hindert die Färbung des Silberoxyds das Erkennen des Farbenumschlages nicht, da sich das Silberoxyd schnell absetzt und die Färbung der klaren Flüssigkeit leicht zu schätzen ist. Immerhin ist das Zurücktitriren vorzuziehen. Bei Untersuchung einer Münzlegirung löst man die Substanz in Salpetersäure und titrirt in der angegebenen Weise; man erhält so Zahlen für die Säuren der beiden Metalle. Sodann fügt man zu der Endflüssigkeit Salzsäure bis zur sauren Reaction und titrirt dann mit Alkali. Anstatt der letzteren Operation kann man in einer zweiten Portion der ursprünglichen Lösung das Kupfer (oder allgemeiner die nicht als Chlorür fällbaren Metalle) bestimmen, indem man Kochsalz zusetzt und darauf mit Alkali und zwei Indicatoren titrirt. *Bestimmung des Quecksilbers.* Versetzt man eine Quecksilberlösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Alkali, so tritt schon vor Beendigung der Fällung eine Färbung ein in Folge des Gleichgewichtes der beiden Reactionen:

$$HgCl_2 + 2KHO = 2KCl + HgO + H_2O$$
$$2KCl + HgO + H_2O = HgCl_2 + 2KHO.$$

Diese geringe Menge Alkali stört die Farbenreaction des Phenolphtaleïns; man umgeht diese Schwierigkeit, indem man filtrirt. In verdünnten Lösungen beobachtet man die Phenolphtaleïnfärbung sowohl bei der directen Titration mit Alkali, wie auch bei dem Zurücktitriren mit Säure. Helianthin ist als Indicator nicht geeignet, wenn das Quecksilber als Chlorid vorhanden ist; ist es als Sulfat oder Nitrat vorhanden, so titrirt man mit zwei Indicatoren, indem man einmal direct unter Zusatz von Phenolphtaleïn die Säure und das Quecksilbersalz titrirt und ferner nach Zusatz von Kochsalz unter Anwendung von Helianthin die freie Säure ermittelt. Quecksilberoxydulsalze werden durch Kochen mit Alkali in folgender Weise zersetzt: $Hg_2Cl_2 + 2KHO = Hg + HgO + 2KCl + H_2O$. In einem Gemisch, welches eine Säure theils frei, theils Quecksilberoxyd oder -oxydul enthält, bestimmt man die freie Säure nach Zusatz von Kochsalz mit Natronlauge

unter Anwendung von Helianthin; die Quecksilberoxydulsalze durch Fällung mit Salzsäure, Filtration, Kochen des Niederschlages mit $^1/_{10}$-Normal-Alkali, Filtration und Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn. Die Summe der freien Säure und der Quecksilbersalze erhält man durch Zusatz eines Ueberschusses von Alkali und Zurücktitriren der Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn; aus der Differenz berechnet sich das Quecksilberoxyd. Zur Bestimmung des Chlors in Chloriden fällt man mit Quecksilbernitrat, wäscht aus, kocht den Niederschlag mit $^1/_{10}$-Normal-Lauge, filtrirt und titrirt unter Zusatz von Phenolphtaleïn. Bei der Chlorbestimmung in Wasser und Harn kann man in gleicher Weise verfahren. *Hf.*

G. Wynkoop. Qualitative Trennungen mit Hülfe von salpetrigsaurem Natrium in Abwesenheit von Phosphaten u. s. w.[1]. — In Gegenwart einer geringen Menge freier Säure werden in der Hitze durch Natriumnitrit von den Metallen der Eisen- und Chromgruppe Eisen, Aluminium und Chrom vollständig ausgefällt, während Kobalt, Nickel, Zink und Mangan in Lösung verbleiben. *Brt.*

S. W. Parr. Natriumhyperoxyd als Reagens für die dritte Gruppe[2]. — Der durch Ammoniak und Schwefelammonium in der qualitativen Analyse erhaltene Niederschlag der Hydroxyde bezw. Sulfide von Aluminium und Chrom bezw. Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink wird in heifser concentrirter Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit Natronlauge fast neutralisirt, dann allmählich mit festem Natriumhyperoxyd versetzt. Man kocht und filtrirt. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd, Manganhyperoxyd, Kobalt und möglicher Weise Nickel. Im Filtrat befinden sich Aluminium, Zink und Chrom als chromsaures Salz. *Brt.*

Jan Roszkowski. Ueber organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydrate von Fe, Ni und Cu verhindern[3]. — Es wurden insgesammt 111 verschiedene organische Stoffe auf ihre Fähigkeit, die Fällung der Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze durch Alkalihydroxyd zu verhindern, untersucht. Von diesen erwiesen sich 25 wirksam. Unwirksam sind die einwerthigen Alkohole, die ein- und mehrwerthigen Phenole (bis auf Oxyhydrochinon), die einbasischen einwerthigen, sowie die Mehrzahl der mehrwerthigen mehrbasischen Säuren, die Aldehyde, Ketone, die Aldehyd- und Ketonsäuren u. s. w. Die wirksamen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 434—436. — [2]) Daselbst, S. 341—346. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 1—20.

Stoffe gehören zu folgenden Classen: zu mehrwerthigen Alkoholen, Kohlehydraten, zu mehrwerthigen einbasischen und mehrbasischen Säuren, zu Amidosäuren, mehrwerthigen Phenolen und Phenolsäuren. Der Einfluſs des organischen Stoffes wurde sowohl bei Ueberschuſs der Metallsalzlösung, wie bei Ueberschuſs des organischen Stoffes untersucht. Allgemeine Gesetzmäſsigkeiten ergaben sich nicht, doch läſst sich in groſsen Zügen erkennen, daſs die Neigung zur Bildung organischer Complexe bei Ferrisalzen am gröſsten ist, kleiner ist sie bei Nickel- und Kupfersalzen und am kleinsten bei Ferrosalzen. Im Allgemeinen scheint ferner eine Anhäufung von (OH)-Gruppen im organischen Stoffe erforderlich zu sein, um die Fällung zu verhindern. Amidoderivate verhindern nur bei Kupfersalzen die Fällung. *Lt.*

W. Böttger[1]) berichtete über *die Anwendung des Elektrometers als Indicator beim Titriren von Säuren und Basen.* Dieselbe basirt auf dem gleichen Princip, welches Behrend zur Titration der Halogene benutzt hat. Ist in der Kette H-Elektrode | Säure-Neutralsalz-Säure | H-Elektrode die Concentration der H-Ionen in den beiden Säurelösungen gleich, so besteht kein Potentialunterschied. Ein solcher tritt aber ein, wenn die H-Ionen auf der einen Seite durch Zusatz von Basen vermindert werden, und steigt mit zunehmender Neutralisation. Im Augenblick, wo die letztere vollendet ist, wo also alle H-Ionen verschwunden sind, tritt eine rapide Steigerung der elektromotorischen Kraft ein, die als Indicator dient. An Genauigkeit steht diese Methode den gewöhnlichen Verfahren gleich, an Umständlichkeit aber nach; praktischen Werth wird sie also nur für solche Fälle haben, in denen die gewöhnlichen Indicatoren nicht anwendbar sind, z. B. bei stark gefärbten Flüssigkeiten. *Wy.*

E. Salomon[2]) arbeitete eine *galvanometrische Titrirmethode* aus. Dieselbe beruht auf der Thatsache, daſs bei nicht zu kleinen elektromotorischen Kräften der sog. Reststrom nur von der Concentration der Ionen des Elektrodenmetalles abhängt, und zwar so, daſs seine Intensität direct der Concentration proportional ist. In eine Chlorkaliumlösung tauchen zwei Silberelektroden, welche mit den Polen eines Elementes in Verbindung stehen. Läſst man nun Silberlösung in die Chlorkaliumlösung eintropfen, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer in Folge der wenn auch nur sehr geringen Löslichkeit des Chlorsilbers einen kleinen,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 253—301. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 71—73; vgl. diesen JB., S. 291.

mit dem Fortschreiten der Chlorsilberfällung etwas zunehmenden Ausschlag. In dem Augenblick aber, wo die Fällung des Chlorsilbers beendet ist, wo also die Concentration der gelösten Silberionen rapide ansteigt, macht sich dies durch ein plötzliches, sprungweises Ansteigen des Stromes bemerkbar, welches den Endpunkt der Titration anzeigt. Bei einem etwaigen Uebertitriren läfst sich aus dem Galvanometerausschlag die Menge der überschüssig zugesetzten Silberlösung berechnen. Ersetzt man das Galvanometer durch ein mit einem Läutewerk verbundenes Relais, so giebt sich der Endpunkt der Titration durch Ertönen der Glocke kund. Die Methode läfst sich natürlich auch auf andere Fällungsanalysen anwenden. *Wy.*

L. Wolman. Beitrag zur quantitativen Elektrolyse von Schwermetallen [1]. — Anläfslich einer Preisaufgabe der Stuttgarter Hochschule hat der Verfasser eine grofse Reihe von Elektroanalysen ausgeführt, die ihn zu dem Resultat führen, dafs wir für die Bestimmung einer Reihe von Metallen elektrolytische Methoden haben, welche nicht leicht durch rein chemische übertroffen werden können, dagegen spricht sich der Verfasser sehr gegen die elektrolytische Bestimmung von Eisen oder Mangan aus. Mehrere Metalle elektrolytisch von einander zu trennen durch Variation der Spannung, erfordert nach Ansicht des Verfassers zu viel Zeit und Aufsicht, dagegen empfehlen sich einige Trennungen, bei denen die Abscheidung des einen Metalles in saurer Lösung nicht erfolgt. Zink und Kupfer, Nickel und Kupfer, Zink und Cadmium. Im Allgemeinen soll es besser sein, die Metalle vorher chemisch zu trennen und dann einzeln elektrolytisch zu bestimmen. *Bs.*

Ost [2] machte einige Mittheilungen über *Elektroanalyse.* Zur Trennung des Kupfers vom Zink elektrolysirt er die mit 2 bis 5 Proc. freier Säure versetzte, zweckmäfsig schwach erwärmte Sulfat- oder Nitratlösung mit $^1/_2$ bis 1 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche bei 2,2 bis 2,5 Volt. 0,5 g Kupfer werden in drei Stunden vollständig niedergeschlagen. In Gegenwart von viel freier Salpetersäure wirkt starkes Erwärmen schädlich. Das Zink wird aus der entkupferten Lösung nach Entfernung des etwa anwesenden Ammoniaks und nach Zusatz von 4 g Kaliumoxalat auf je 0,25 g Zink unter Benutzung einer verkupferten Schale in der Wärme mit 0,5 bis 1, zuletzt mit 1,5 Amp. ausgefällt, was für

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 3, 537—545. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 321—327.

0,25 g Zink zwei bis drei Stunden erfordert. Soll die Elektrolyse über Nacht gehen, fällt man in der Kälte mit 0,2 Amp. — Auf gleiche Weise lassen sich Kupfer und die Edelmetalle auch von Cadmium, Nickel, Kobalt und Eisen trennen, welch letztere ebenfalls am besten aus ihren Oxalatlösungen gefällt werden. Kobalt und Nickel kann man auch gut aus ammoniakalischer Lösung erhalten, z. B. 0,25 g Nickel mit 0,5 bis 1 Amp. bei 3 Volt in der Kälte in zwei Stunden. — Antimon wird in Abwesenheit von Zinn aus einer genügend concentrirten, freies Aetznatron enthaltenden, farblosen Schwefelnatriumlösung in der Wärme (60 bis 70°) durch Ströme von 1 bis $1^1/_2$ Amp. gut gefällt, und zwar 0,5 g in drei Stunden; die Elektrolyse mufs aber rechtzeitig unterbrochen werden, da sonst (nach circa fünf Stunden) das Metall wieder gelöst wird. In Gegenwart von Zinn mufs man dagegen zur quantitativen Abscheidung des Antimons mit schwachen Strömen (nicht über 0,3 Amp.) über Nacht in der Kälte elektrolysiren. Das gelöst gebliebene Zinn wird dann entweder nach Umwandlung des Schwefelnatriums in Schwefelammon nach Classen's Vorschrift oder, wenn seine Menge nicht mehr als 0,2 g beträgt, aus der hinreichend verdünnten, freies Aetznatron enthaltenden Lösung bei 60 bis 70° durch Ströme von 1 bis 1,5 Amp. bei 2,6 bis 4 Volt gefällt, was fünf bis acht Stunden in Anspruch nimmt. *Wy.*

A. Waller[1]) befafste sich mit *Studien über die elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink, Zink und Kobalt, und Antimon und Zinn.* Die zur Trennung des Cadmiums von Zink von Classen vorgeschlagene Abscheidung aus dem complexen Ammoniumcadmiumoxalat erwies sich bei der Nachprüfung als durchaus empfehlenswerth. Die Lösung der reinen Chloride in 120 g Wasser wird mit 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammonoxalat versetzt und am zweckmäfsigsten bei 80 bis 90° elektrolysirt. Wenn das Cadmium völlig zinkfrei ausfallen soll, darf die Spannung höchstens 0,3 Volt über der Zersetzungsspannung des Cadmiums liegen. Die höchste zulässige Stromstärke ist 0,03 Amp. Man kann bis zu 0,02 Amp. hinaufgehen, ohne dafs das Cadmium schwammig ausfällt. Zur Fällung des Zinks wird die eingedampfte Mutterlauge bei 50 bis 60° mit einem Strom von 1 bis 1,5 Amp. unter Zusatz von Weinsäure in einer verkupferten Schale elektrolysirt. Zur Trennung von Zink und Kobalt eignet sich sehr gut die von Vortmann vorgeschlagene Methode. Man führt die Sulfate in

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 241—247.

das Ammon- bezw. Kaliumsulfatdoppelsalz über, setzt zu ihrer Lösung 6 g Seignettesalz, 1 bis 1,5 g Jodkalium und 2 bis 3 g Natronhydrat, verdünnt auf 150 ccm und elektrolysirt bei 60 bis 65° mit einem Strome von 0,05 bis 0,1 Amp. bei ca. 2 Volt. Die Abscheidung des Kobalts ist eine vollständige, wenn es auch nicht völlig als Metall auf der Kathode, sondern trotz des Zusatzes von Jodkalium und Natronhydrat zu einem kleinen Theile als Oxyd auf der Anode niedergeschlagen wird. Durch Anwendung eines stärkeren Depolarisationsmittels, nämlich Hydroxylamin und Natronlauge, scheint diese Oxydbildung völlig vermieden und das Metall quantitativ auf der Kathode niedergeschlagen werden zu können. Bei der Trennung von Antimon und Zinn wurden im Allgemeinen die von Ost befolgten Bedingungen eingehalten, nur wurde die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Während bei niedrigen Temperaturen das Antimon noch bei einer Spannung von 1 bis 1,1 Volt völlig zinnfrei ausfällt, zeigt sich, dafs die Trennung bei 65° nur dann glatt erfolgt, wenn die Spannung den Werth von 0,7 Volt nicht übersteigt, da die Zersetzungsspannung mit steigender Temperatur bedeutend abnimmt. Die Stromstärke ist ohne Einflufs auf die Reinheit des ausfallenden Antimons. Die Lösung der Salze in ca. 80 ccm Schwefelnatriumlösung (nach Classen's Vorschrift bereitet) wird mit einer Lösung von 2 bis 3 g Natronhydrat versetzt, auf 120 ccm verdünnt und bei 60° mit einem Strome von beliebiger Stärke, dessen Spannung aber höchstens 0,7 Volt betragen darf, elektrolysirt. Auf Reinheit des angewandten Natriumsulfids ist strengstens zu achten. — An diese Arbeit knüpfte sich ein Meinungsaustausch zwischen Ost und Waller über die Zersetzungsspannung von Antimonsalzlösungen und über die Stärke und Spannung der bei der Trennung des Antimons vom Zinn zu verwendenden Ströme. *Wy.*

Kalium und Natrium.

F. Giesel. Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf[1]). — Auf Grund einer Beobachtung von Goldstein, wonach die Haloidsalze der Alkalimetalle unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen mehr oder minder intensive Färbungen annehmen, hat Verfasser versucht, auf synthetischem Wege derartige Färbungen zu erzielen. Als derselbe wasserfreie Haloid-

[1]) Ber. 30, 156—158.

krystalle in Kalium- und Natriumdampf im geschlossenen Glasrohre bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte, erhielt er ähnliche, nur noch weit lebhaftere Färbungen, als sie durch Kathodenstrahlen sich erzeugen lassen. Die Art der Farbe ist hierbei nur vom Haloidsalz abhängig, nicht vom Metalldampf. Brom-, Jodkalium färben sich cyanblau, Chlorkalium resp. Sylvin heliotrop, Chlornatrium resp. Steinsalz gelb bis braun. Diese Färbungen beschränken sich nicht nur auf die Oberflächenschicht, sondern durchdringen die Masse, ohne dafs der Krystall hierbei an Klarheit einbüfst. Die Farben sind luftbeständig, halten sich selbst unter Wasser, nur ist die schliefslich resultirende Lösung wieder farblos. Bei genügend hoher Temperatur verlieren diese gefärbten Salze ihre Farbe. Beim gelb resp. braun gefärbten Steinsalz färbt sich der Krystall, ehe er farblos wird, zuweilen rosa, blauviolett, cyanblau. *Tr.*

F. Kreutz. Bemerkungen zur Abhandlung von Herrn F. Giesel: „Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf" [1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs bereits im Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau vom April 1892, April 1895 und März 1896 deutsche Auszüge über seine Untersuchungen, die Färbung von Chlornatrium durch Einwirkung von Natrium- und Kaliumdampf betreffend, publicirt sind und wahrt sich Herrn Giesel gegenüber das Prioritätsrecht. *Tr.*

J. Knobloch. Ueber die Darstellung der Brom- und Jodalkalien [2]). — *Kaliumbromid.* Man übergiefst 8 Thle. Eisenfeile oder Eisendrehspäne mit 20 Thln. Wasser und giebt unter Kühlung 16 Thle. Brom in kleinen Portionen zu. Ist alles Brom in Eisenbromür verwandelt, was man an der grünen Färbung der Lösung erkennt, so giebt man weitere 4 Thle. Brom, zur Bildung von Eisenbromürbromid, zu. Darauf wird die Lösung mit einem geringen Ueberschufs an Kalkmilch versetzt, worauf sich alles Eisen als Oxyduloxyd ausscheidet und dann zur Bildung von Bromkalium 21 Thle. reines Kaliumsulfat zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtrirt heifs vom Calciumsulfat ab und fällt erst alle Schwefelsäure mit so viel Baryumbromidlösung, dafs ein geringer Ueberschufs an Baryumbromid vorhanden bleibt, und darauf Kalk und Baryt mittelst Kaliumcarbonat und filtrirt. Das Filtrat wird mit etwas Bromwasserstoff angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. — *Natrium-*

[1]) Ber. 30, 403. — [2]) Pharm. Zeitg. 42, 190—191.

bromid. Man verfährt wie beim Kaliumbromid. An Stelle des Kaliumsulfats gebraucht man 40 Thle. reines, krystallisirtes Natriumsulfat und fällt dann Kalk und Baryt durch Natriumcarbonat. — *Ammoniumbromid.* Die Darstellung ist die gleiche. Man verwendet 16 Thle. Ammoniumsulfat und fällt dann Kalk und Baryt mit einer Lösung von 1 Thl. Ammoniumcarbonat in 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniak. — *Kaliumjodid.* Darstellung aus 8 Thln. Eisen, 15 Thln. Wasser, 25 Thln. Jod. In der Eisenjodürlösung werden noch 6 Thle. Jod gelöst. Sonst analog der Darstellung von Kaliumbromid. — *Natriumjodid.* Gleiche Darstellung wie beim Kaliumjodid unter Verwendung von 40 Thln. krystallisirtem Natriumsulfat. Kalk und Baryt werden durch Natriumcarbonat gefällt. *Mt.*

F. Hurter und B. Zahorski[1]) beschäftigten sich damit, die *Wirksamkeit einer elektrolytischen Zelle*, also den Nutzeffect der Elektrolyse, und zwar speciell den der Alkalichloride, zu berechnen. Der Nutzeffect ist proportional der elektromotorischen Kraft der Polarisation, umgekehrt proportional der angewandten Spannung, und ferner proportional einer Constanten, die für einzelne Fälle berechnet wurde. In einer Lösung, die zwei Elektrolyte enthält, vertheilt sich der Strom auf dieselben im Verhältnifs ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Diese Vertheilung, sowie die Wirksamkeit des Stromes lassen sich berechnen. Für Lösungen von Chlorkalium und Kalihydrat von wechselndem Gehalt entspricht die nach den Leitfähigkeiten berechnete Wirksamkeit des Stromes nicht der experimentell gefundenen, vielmehr scheint Kalihydrat leichter zersetzt zu werden. — Lösungen von Gemischen von Chlornatrium und Natronhydrat besitzen eine Leitfähigkeit, die nahezu das arithmetische Mittel der Leitfähigkeiten der einzelnen Bestandtheile ist. Wenn sich im Kathodenraume nur Natronhydrat befindet, bleibt die Wirksamkeit des Stromes klein und unter der berechneten; dagegen wird in Uebereinstimmung mit der Theorie eine bessere Stromausbeute durch directe Bildung von Natriumcarbonat an der Kathode erzielt. Die Stromausbeute an Natronhydrat wird durch Annäherung der Kathode an die Berührungsstelle der Kathodenflüssigkeit mit der Anodenflüssigkeit, also an das Diaphragma, begünstigt. — Die auffallenden Erscheinungen und Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Alkaliverbindungen bei der Elektrolyse lassen sich auf Grund der Wanderungsverhältnisse leicht erklären. — Wenn sich auch schon

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 96—107.

jetzt die praktisch erzielbaren Grenzwerthe für die Stromausbeuten berechnen lassen, so sind doch für die genaue Bestimmung der Stromausbeuten noch eingehendere Untersuchungen über die Vertheilung des Stromes zwischen den in Frage kommenden Elektrolyten nothwendig. *Wy.*

G. Lunge[1]) bringt Beiträge *zur Geschichte der Elektrolyse von Chloriden* aus Anlafs eines Aufsatzes von Andreoli[2]), in dem versucht wurde, England alle Verdienste für die Ausbildung der elektrochemischen Alkaliindustrie zuzuschreiben. Im Gegentheil haben sich besonders Frankreich und Deutschland dabei hervorragend betheiligt. In England werden erst seit 1896 gröfsere Anlagen betrieben oder gebaut, während schon im Juni 1889 die Versuchsfabrik zu Villers-sur-Hermes bestand, wo chlorsaures Kali nach dem Verfahren von Gall und Montlaur dargestellt wurde. Zu Vallorbes in der Schweiz ist dieses Verfahren dann seit 1891 im Grofsen benutzt worden, so dafs die dortigen Anlagen jetzt mit 3000 Pferdekräften arbeiten. In Saint-Jean de Maurienne in Savoyen wird die Fabrikation von derselben Gesellschaft noch grofsartiger gestaltet werden. Erst jahrelang nach Einrichtung des Vallorbeser Grofsbetriebes haben sich englische Fabrikanten mit dem angewendeten Verfahren vertraut zu machen gesucht. Ebenso entschieden wie Frankreich in Sachen des chlorsauren Kalis gebührt Deutschland der Vortritt in Bezug auf die Ausbildung der elektrolytischen Darstellung von Aetzalkalien und Chlor zu wirklich brauchbaren Fabrikationsverfahren. Im Jahre 1884 schon vereinigten sich drei grofse deutsche chemische Fabriken, Matthes u. Weber in Duisburg, Kunheim u. Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zwei andere, jenen befreundete Firmen, bauten 1888 in Griesheim auf Grundlage der bisherigen Versuche eine Fabrik von 200 Pferdekräften und vergröfserten diese bedeutende Versuchsanstalt 1892 auf das Doppelte. Das Unternehmen, das seit 1892 die Firma „Chemische Fabrik Elektron, A.-G.“ in Frankfurt a. M. führt, hatte ein in jeder Beziehung ausgezeichnetes Ergebnifs und begann 1893 bei Bitterfeld (Prov. Sachsen) den Bau einer grofsen Fabrik, die im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Heute ist auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik beendet, während zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande, die das Verfahren vom „Elektron“

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 517—520. — [2]) Eng. and Min. J. 1896, S. 568 u. 592.

erworben haben, im Bau begriffen sind. Die Fabrikate werden durch die chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht und waren schon 1893 in Chicago als Producte der Elektrolyse ausgestellt. Aufserdem sind schon vor 1894 und seither in Bitterfeld und anderen Theilen der Provinz Sachsen noch mehrere andere elektrolytische Unternehmungen zur Behandlung von Alkalichloriden in grofsem Mafsstabe angelegt. *Ps.*

M. Mac Merle[1]) giebt unter dem Titel: *Die elektrolytische Fabrikation des Chlors und der Soda* eine Uebersicht über die bekannteren Methoden. *Ps.*

L. P. Hulin[2]) führt die gleichzeitige Herstellung von Elektroden für Primär- und Secundärelemente und von kaustischen Alkalien oder deren Verbindungen vermittelst Legirungen aus Schwermetallen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen so aus, dafs er das Leichtmetall durch eine sauerstoffhaltige Verbindung beseitigt, die ihren Sauerstoff abgiebt, ohne oder unter äufserst schwacher Gasentwickelung. Dadurch erreicht er es, dafs das Schwermetall (z. B. Blei) in schwammigem Zustande zurückbleibt, ohne sich aufzublähen und zu zerfallen. Solche geeigneten Sauerstoffverbindungen sind die Nitrate, Sulfite und Bisulfite. Die Oxydation des Leichtmetalles (vorzugsweise Baryums) kann so erfolgen, dafs ein elektrischer Strom entsteht, der das Schwermetall überoxydirt und so positive Elektroden erzeugt. *Ps.*

Hulin[3]) erhält *Peroxyde, Aetzalkali und Alkalioxyde* auf folgende Weise. Die elektrolytisch hergestellte Bleinatriumlegirung wird zu Natriumplumbat oxydirt, wobei die Oxydationsproducte im Augenblicke, wo sie entstehen, durch Flügel von der Metalloberfläche entfernt werden. Das Plumbat zerfällt beim Behandeln mit heifsem Wasser in Bleisuperoxyd und Natriumhydroxyd. Bleibt das Plumbat längere Zeit mit der Alkalilegirung in Berührung, so reducirt deren Natrium das Bleisuperoxyd des Plumbats wieder zu Blei und es entsteht als Oxydationsproduct hauptsächlich Natriumoxyd. *Ps.*

H. Jahn[4]) mafs die bei der *Elektrolyse von Natriumhydroxydlösung unter Anwendung einer Quecksilberkathode* zur Absorption kommende Wärmemenge. Er wollte dadurch eine Entscheidung dafür erbringen, ob die von Arrhenius beobachtete Verzögerung der Wasserstoffentwickelung bei der Elektrolyse gelöster Alkali-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 10, 321—341. — [2]) D. R.-P. Nr. 86459 vom 16. Juni 1894; Ber. 29, 521; Engl. Pat. Nr. 23198 von 1894. — [3]) Engl. Pat. Nr. 23274 von 1893; Zeitschr. Elektrochem. 2, 431. — [4]) Ann. Phys. 63, 44—52.

verbindungen an der Quecksilberkathode eine Folge der Bildung von Alkaliamalgam oder aber einer Absorption von Wasserstoff durch das Quecksilber sei. Bei der primären Bildung von Alkalimetall mufs die zum Verschwinden kommende Wärmemenge weit gröfser sein, als bei der von Wasserstoff. Er elektrolysirte zunächst verdünnte Schwefelsäure mit einer Quecksilberkathode, um festzustellen, ob nicht schon hierbei durch störende secundäre Vorgänge eine gröfsere Wärmemenge verschwindet als bei Anwendung einer Platinkathode. Es verschwindet aber nur die Zersetzungswärme eines Molekulargewichts Wasser. Das Gleiche ergab sich auch bei der Elektrolyse von normaler Natronlauge mit einer platinirten Platinkathode. Beim Ersatz der letzteren durch eine Quecksilberkathode wurde aber ein bedeutender Wärmeverlust gefunden, welcher ungefähr demjenigen entspricht, den man erwarten kann, wenn das ganze vom Strome abgeschiedene Natrium im Quecksilber gelöst bleibt. Es werden also bei der Elektrolyse zuerst Natriumionen entladen. Dasselbe wird auch bei Anwendung von Platinkathoden der Fall sein. Während aber das abgeschiedene Natrium vom Quecksilber sofort begierig aufgenommen wird, bleibt es an der Platinkathode der Einwirkung des Wassers ausgesetzt und setzt sich daher sofort mit demselben zu Natronhydrat um. *Wy.*

H. Y. Castner[1]) schaltet bei seinem *Verfahren und der Vorrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen* die Zersetzungs- und Bildungszelle hinter einander und läfst, z. B. unter Vermittelung eines Rührers, ständig ein flüssiges Metall zwischen ihnen circuliren. Da in der Zersetzungszelle neben Alkalichlorid auch das Wasser theilweise elektrolysirt wird, läfst sich in ihr eine Wirksamkeit von 100 Proc., wie in der zweiten Zelle, nicht erzielen, so dafs in dieser Quecksilber oxydirt werden würde. Um dies zu verhindern, leitet man in die Zersetzungszelle einen Zusatzstrom oder schaltet die Bildungszelle zeitweilig aus dem Hauptstromkreise aus oder schliefst einen Theil des letzteren kurz. *Ps.*

Carl Kellner[2]) bringt bei seinem Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen, deren elektropositiver Bestandtheil mit Quecksilber Amalgam bildet, die mit besonderer Elektrode versehenen Bildungszellen, in denen das elektrolytisch erzeugte Amalgam zerlegt wird, dadurch auf ein vom Zersetzungsstrome unabhängiges

---

[1]) D. R.-P. Nr. 88230 vom 14. September 1892, Cl. 75; Ref.: Ber. 29, 886—887. — [2]) D. R.-P. Nr. 86567 vom 5. Juli 1895; Chem. Ind. 19, 450.

Potential, dafs er die Zersetzungszellen von den dahinter geschalteten Bildungszellen räumlich und elektrisch vollständig trennt. Bei schwer zersetzbaren Amalgamen kann die Wasserzersetzung in den Bildungszellen durch Einführung eines besonderen Stromes eingeleitet werden. Die in den Bildungszellen entstehenden Ströme können auch äufsere Arbeit leisten. *Ps.*

Carl Kellner[1]) bewirkt bei der Elektrolyse von Salzlösungen mittelst bewegter Quecksilberkathode eine schnelle Circulation des Quecksilbers und Amalgams. Das Quecksilber fliefst in schraubengang- oder zickzackförmigen Rinnen in Form schmaler Streifen abwechselnd durch den Elektrolysir- und den mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllten Bildungsraum. Das in der einen Rinne vom Quecksilber aufgenommene Kation wird schon in der nächsten wieder an das Wasser abgegeben, und dieser Vorgang wiederholt sich so oft, als Windungen vorhanden sind. *Ps.*

James Hargreaves. Alkali manufacture by the Hargreaves-Bird system of the electrolysis[2]). — Bei dem Hargreaves-Bird-Verfahren bilden die Kathoden zwei Aufsenwände der Zelle mit Kochsalzlösung, in deren Mitte die Anode steht. Durch einen Wasserdampfstrom wird das gebildete Natronhydrat beständig abgespült, die abfliefsende Natronlauge wird auf Soda oder Natronhydrat verarbeitet. Das Chlor wird direct verbraucht oder zu Chlorkalk verarbeitet. Im Laboratorium wurde p-Natronhydrat mit 0,03 Proc. Chlornatrium, im Grofsen mit 7,7 Proc. gewonnen mit einer Ausbeute von 80,3 bis 92 Proc. statt der theoretischen. Die Spannung betrug 3,4 Volt. Der Verfasser behauptet, das Kastner-Verfahren sei wegen der Verwendung von Quecksilber gesundheitsschädlich, der Chlorgehalt des Natronhydrates giebt ihm Anlafs, die Theorie der Elektrolyse anzugreifen. Er glaubt, dafs dieses Verfahren besonders bevorzugt werden wird, wo das Chlor an Ort und Stelle Verwendung findet. In der Debatte weist Roscoe den Angriff gegen das Kastner-Verfahren zurück, und Hurter den gegen die Theorie der Elektrolyse. *v. Lb.*

W. Bein. Fabrikation von Alkali nach dem Hargreaves-Bird-System durch Elektrolyse[3]). — In der von Hargreaves benutzten Diaphragmaelektrode sammelt sich bei der Elektrolyse von Alkalichlorid in dem Canal (zwischen Kathode und Diaphragma) reine Alkalilauge an. Diese Erscheinung erklärt der Verfasser

---

[1]) D. R.-P. Nr. 85360 vom 15. December 1894; Ausz. a. d. Patentschr. **17**, 194. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **14**, 1011—1017. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 275—276.

folgendermaſsen: Die Chlorionen wandern zur Anode mit einer gröſseren Geschwindigkeit als die Natriumionen zur Kathode; die Flüssigkeit um die Kathode, vor Allem also der enge Canal wird daher arm an Chlor; es scheiden sich an der Kathode nicht Na-, sondern H-Ionen ab, und somit bleibt Natriumhydroxyd in der Flüssigkeit zurück; ein Zurückströmen der Lauge nach der Anode (in Folge der gröſseren Wanderungsgeschwindigkeit der OH-Ionen im Vergleich zu den Cl-Ionen) wird dadurch verhindert, daſs die Lauge continuirlich — im Moment ihrer Bildung — entfernt wird. Nach den Beobachtungen von Hulin kann dasselbe Resultat auch dadurch erreicht werden, daſs man die Flüssigkeit mit Hülfe von hydrostatischem Druck durch Filterelektroden mit einer Geschwindigkeit hindurchpreſst, welche gröſser ist als die, mit der sich die Ionen bewegen. Die Erscheinungen sind hierbei von der Structur der Diaphragmen abhängig, wie dies Versuche von Wiedemann, Hittorf, Helmholtz, sowie noch unveröffentlichte Versuche des Verfassers gezeigt haben. Die von der porösen Beschaffenheit des Diaphragmas abhängigen endosmotischen Strömungen (die mit den Diffusionsbewegungen nichts zu thun haben) lassen sich, wie jene, durch hydrostatische Kräfte im Gleichgewicht halten. *Br.*

T. J. Holland [1]) führt die *elektrolytische Gewinnung von Aetznatron und Aetzkali, sowie von anderen Producten aus deren Salzen* unter Verwendung von Kupferoxyd als Depolarisator an der Kathode aus. Da sowohl Metall als Oxyd in den in Betracht kommenden Laugen unlöslich sind, finden keine Verluste statt. Das an der Kathode abgesetzte Kupfer wird durch Glühen an der Luft wieder oxydirt. *Ps.*

Ein ungenannter Autor [J.] [2]) hat einige Versuche zur *Elektrolyse von Schlempen des Entzuckerungsbetriebes* ausgeführt. Arbeitet man ohne Membran mit möglichst concentrirten Schlempen (35° bis 44° Bé.) und unter unbedingter Reinhaltung der Elektroden, so vermehrt sich der Gehalt an Kaliumcarbonat (von 53,44 bis maximal 64,44 Proc.) auf Kosten des ursprünglichen an Kaliumchlorid. Die Verbesserung der Schlempen ist um so bedeutender, je concentrirter sie sind. Es fand immer merkliche Chlorentwickelung statt; ein Theil des Chlors wirkt aber secundär auf das Kaliumhydroxyd. Im Anodenraume wurde nach der Elektrolyse durch Naſsdestillation etwa doppelt so viel Ammoniak

---

[1]) Russ. Pat. Nr. 285 vom 30. December 1895; Ref.: Ber. 29, 885. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 573—577.

wie vorher erhalten. Verfasser will aber daraus keine Schlüsse ziehen. Auch nach Elektrolyse ohne Membran bei Gegenwart eines Eisensalzes fand eine Vermehrung des Ammoniaks in den Schlempen statt. *Ps.*

Rhodin[1]) erhielt ein *Verfahren* bezw. *Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloridlösungen* patentirt. Innerhalb eines cylindrischen, eisernen Gefäfses ist eine unten offene, um eine verticale Axe drehbare Glocke aus nicht leitendem Material so aufgehängt, dafs zwischen ihrem unteren Rande und dem Boden des Gefäfses noch ein Spielraum bleibt. Sie taucht unten in eine den Boden des äufseren Gefäfses bedeckende Quecksilberschicht ein, wodurch der Innenraum der Glocke von der äufseren Umgebung abgeschlossen wird. Das Quecksilber steht mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle in Verbindung. Im Innern der Glocke sind senkrechte Kohlenstäbe angebracht, welche als Anoden dienen. Ueber dem Quecksilber steht innerhalb der Glocke die Alkalichloridlösung, in dem Raume zwischen der Glocke und dem äufseren Gefäfs dagegen Wasser. Bei der Elektrolyse nimmt das Quecksilber aus der Chloridlösung im Innern Alkalimetall auf und giebt es dann an das im äufseren Raume befindliche Wasser als Alkalihydrat ab. Während der Operation wird die Glocke in Rotation gehalten, wodurch eine Mischung der Chloridlösung erzielt und die Diffusion des gebildeten Amalgams in dem äufseren, unter dem Wasser befindlichen Theile des Quecksilbers erleichtert wird. Damit das Quecksilber nicht vollständig als todte Masse mit rotirt, sind auf dem Boden des äufseren Gefäfses radiale Erhöhungen angebracht. Die Glocke ist mit einem Abzugsrohre versehen, welches das an den Anoden entwickelte Chlor abführt. Zur Verminderung der Absorption des Chlors in der Salzlösung und zur Erleichterung der Zersetzung des Alkaliamalgams durch Wasser wird der Apparat zweckmäfsig stark erwärmt. Die erforderliche Spannung des Stromes beträgt 3,3 Volt. (Einen sehr ähnlichen Apparat hat übrigens schon früher zum gleichen Zwecke Wellner vorgeschlagen. Wy.) *Wy.*

H. Pauli[2]) lieferte *Beiträge zur Elektrolyse der Alkalibromide und -fluoride.* Er benutzte die von Oettel in seinen Studien über die elektrolytische Bildung von Hypochloriten und Chloraten gemachten Erfahrungen, besonders die Anwendung der Gasanalyse

---

[1]) Electr. **40**, 8; London Electrical Review **41**, 569; Chemikerzeit. **21**, Ref. 295; Engl. Pat. Nr. 21 509 (1896). — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **3**, 474—478; Diss. Berlin 1897.

zur Bestimmung der Stromausbeute, der Wasserzersetzung und der Reduction des Hypobromits und -bromats. Rein chemische Vorversuche über die Einwirkung von Brom auf Kalilauge ergaben, dafs beim Vorwalten eines grofsen Ueberschusses der letzteren vorzugsweise Hypobromit auftritt, dafs aber bei steigendem Zusatze von Brom dieses das zuerst gebildete Hypobromit in Bromat überführt; ferner wandelt sich Hypobromit in der Hitze in Bromat um, und zwar um so rascher, je verdünnter die Lösung ist. Bei der Elektrolyse der Kaliumbromidlösungen wurde der Einflufs der Concentration, der Stromstärke, der Stromdichte und der Temperatur untersucht. Die Bildung des Hypobromits und des Bromats erfolgt nur secundär aus der Wechselwirkung zwischen dem elektrolytisch abgeschiedenen Brom und Kalihydrat. In neutraler Lösung erleidet das zunächst gebildete Hypobromit starke, von der Temperatur und der Stromstärke abhängige Reduction; daher wird auch nur sehr wenig Bromat gebildet. In alkalischer Lösung überwiegt das Bromat; da dasselbe aber in einer solchen weit leichter reducirt wird als das Chlorat, läfst sich weder eine so günstige Gesammtausbeute wie bei diesem, noch eine völlige Zurückdrängung des Hypobromits erzielen. Erhöhung der Temperatur bewirkt zwar eine Vermehrung des Bromats durch Umlagerung, dafür aber auch Zunahme der Reduction und der Wasserzersetzung. Bei niedriger Kathodenstromdichte tritt in kalter neutraler oder schwach alkalischer Lösung starke Reduction des Hypobromits ein; dieselbe ist in warmer, schwach alkalischer und in kalter, stark alkalischer Lösung schwächer, dafür steigt dann aber die Wasserzersetzung. Bei Anwendung von Elektroden aus Platin oder graphitirter Kohle lassen sich nach und nach auch gröfsere Mengen Bromat darstellen. Bei der Elektrolyse von Kaliumfluoridlösungen konnte ein Auftreten von Hypofluoriten oder Fluoraten nicht beobachtet werden, wohl aber wurde dabei viel Ozon frei. *Wy.*

R. Main Stevenston. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkalien bezw. alkalischen Erden aus Chloriden derselben[1]. — Chlor wird durch Erhitzen von Salpetersäure mit einer Mischung von Chlornatrium und Manganoxyd dargestellt, gewaschen und gesammelt. Die zurückbleibenden Nitrate werden von der überschüssigen Salpetersäure durch Abdampfen befreit, der Abdampfrückstand geglüht und die entweichenden Stickoxyde durch geeignete Mittel wieder zu Salpetersäure umgesetzt. Der Rückstand

---

[1]) Chem. Ind. 20, 139—140; Engl. Pat. Nr. 10713.

wird mit Wasser erhitzt und Luft hindurchgeblasen, um Manganoxyd höher zu oxydiren und zum Ausfallen zu bringen. Die so entstandene Lösung von Aetznatron wird von den Manganoxyden abfiltrirt, eingedampft und durch Einleiten von Kohlensäure in Soda verwandelt. Die Manganoxyde werden von Neuem bei dem Procefs verwerthet. Das Verfahren läfst sich mit Chlornatrium, auch mit Kalium-, Baryum-, Calcium-, Magnesium- oder anderen Chloriden ausführen. Bei Chloriden, bei denen das Hydrat nicht löslich ist, wird der nach dem Austreiben der Stickoxyde resultirende Rückstand in flachen Schalen der Wirkung der Luft ausgesetzt, um die Manganoxyde zu regeneriren. Dann kann das Product mit Chlorammon digerirt und schliefslich mit Salpetersäure behandelt werden, um nach dem obigen Verfahren Chlor zu bereiten. *Tr.*

Ernst Murmann. Ueber die Reinigung des käuflichen Kalium und Natrium hydricum alcohole depuratum [1]). — Da in dem käuflichen, mit Alkohol gereinigten Kali- oder Natronhydrat noch merkbare Mengen von Eisen, Kupfer und Blei gelöst sind und diese Metalle bei feineren Nickelbestimmungen, z. B. in Raffinadekupfern, sehr störend wirken, schlägt Verfasser vor, die genannten Präparate mit Schwefelwasserstoff zu reinigen. Er setzt zu diesem Zwecke zu der zu reinigenden, warmen Lösung so lange Schwefelwasserstoffwasser, als die Färbung noch dunkler wird. Da ein Ueberschufs vermieden werden mufs, so prüft man von Zeit zu Zeit eine durch ein gehärtetes Filter filtrirte Probe, ob weiter zugesetzter Schwefelwasserstoff noch eine Färbung erzeugt. Dies wiederholt man so oft, bis weder Schwefelwasserstoff noch Bleilösung die Lauge bräunlich färben. Man saugt alsdann die Flüssigkeit ab. Etwa zu viel zugesetzten Schwefelwasserstoff entfernt man am einfachsten durch zurückbehaltene Alkalilösung oder macht ihn unschädlich durch Wasserstoffsuperoxyd. Eine derartig hergestellte Lauge kann nur noch durch wenig Kieselsäure und Thonerde verunreinigt sein. *Tr.*

L. Ronnet. Bestimmung des Kalis in Kalidünger [2]). — Man fällt die vorhandene Schwefelsäure durch Barytwasser aus, entfernt das überschüssige Baryumoxyd durch Einleiten von Kohlensäure, erhitzt zum Verjagen des Ueberschusses an letzterer und zur Zersetzung der Dicarbonate, filtrirt und fällt dann das Kalium nach Schlösing's Perchloratverfahren. Mischdünger zieht man

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 379—380. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 421—422; Chem. Centr. 68, II, 1157—1158.

mit Wasser aus, verdampft einen bekannten Theil des Filtrates mit Kalkhydrat, verascht bei möglichst niedriger Temperatur, zieht die Asche mit Wasser aus und verfährt dann wie oben. *Brt.*

H. W. Wiley. Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in Futtermitteln [1]). — Die Methode zur Ermittelung des Kaligehaltes ist folgende. 8 g des Futters werden nahezu vollständig verbrannt, worauf man in Wasser löst, 5 ccm concentrirte Salzsäure zufügt, fünf bis zehn Minuten kocht, etwas Eisenchlorid und darauf concentrirtes Ammoniak und kohlensaures Ammonium zufügt, abermals aufkocht und nach dem Stehen über Nacht zu 200 ccm auffüllt. Nunmehr wird durch ein trockenes Filter gegossen, um 50 ccm des Filtrates zur Trockne zu bringen, den Rückstand von Ammoniumsalzen zu befreien, mit etwas Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen und nun das Kalium mit Hülfe von Platinchlorid zu bestimmen. Das Kaliumplatinchlorid wird zunächst mit 80 proc. Alkohol, dann mit Salmiaklösung und schliefslich mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Man bestimmt in demselben das Platin durch Reduction mit Aluminium und Wägen. In obigem, durch Ammoniak und kohlensaures Ammonium erzeugten Niederschlage wird die Phosphorsäure bestimmt. *Brt.*

O. v. Garola. Ueber die Bestimmung des in Citronensäure löslichen Kalis im Boden [2]). — 50 g des letzteren werden mit einer zur Sättigung des Calciumcarbonates hinreichenden Menge fester Citronensäure und 250 ccm einer 2 proc. Auflösung dieser Säure 8 Stunden anhaltend geschüttelt; nach 24 Stunden filtrirt man, ohne zu waschen, versetzt 200 ccm des Filtrates mit etwas überschüssigem kohlensaurem Calcium und erhält einige Zeit im Sieden. Der Niederschlag wird in der Hitze abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, mit Wasser aufgenommen und nun mit Platinchlorid gefällt. *Brt.*

Paul Rohland. Ueber das Verhalten einiger Salze der Platinchlorwasserstoffsäure. Ein Beitrag zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid [3]). — Die Lösungsfähigkeit der Alkohole den Halogensalzen des Baryums gegenüber nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab; so sind zur Lösung von 1 Gewichtsthl. Substanz bei Zimmertemperatur erforderlich Gewichtstheile Alkohol:

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 320—322. — [2]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 99; Rev. Chim. anal. appl. 5, 101. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 412—418.

vom specifischen Gewicht (bei 15° C.)	Methylalkohol 0,790	Aethylalkohol 0,8035	Propylalkohol 0,8085
$BaCl_2 + 2aq$.	78	7000	100000
$BaBr_2 + 2aq$	36	207	652
$BaJ_2 + 2aq$	22	93	307

Die leichte Löslichkeit des Baryumchlorids in Methylalkohol und die Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids in diesem Alkohol ermöglichen eine leichte Trennung dieser Salze. Die Platinchloridsalze von Calcium und Magnesium sind in Aethyl- und Methylalkohol gleich gut löslich; bei dem Baryumsalz aber tritt bei Behandlung mit Aethylalkohol eine Dissociation desselben in unlösliches Baryumchlorid und lösliches Platinchlorid ein; dasselbe ist beim Behandeln mit Methylalkohol der Fall, jedoch erfolgt hier in dem Maſse, wie das Baryumchlorid löslicher in Methyl- als in Aethylalkohol ist, nach der Zersetzung eine vollständige Auflösung des Salzes. Im Allgemeinen dürfte bei allen diesen Salzen die mehr oder weniger vollständige Auflösung in dem Grade, wie der eine Bestandtheil in Alkohol mehr oder weniger löslich ist, erfolgen. Für die Bestimmung von Kali als Kaliumplatinchlorid in Mineralien, z. B. im Kainit, ergiebt sich hieraus die einfache Aenderung, daſs man die mit einem Ueberschuſs an Platinchlorid bis zur Syrupconsistenz eingedampften Salze mit Methylalkohol digerirt nnd den letzteren durch Aether verdrängt; dadurch wird auch ein etwaiger Ueberschuſs an hinzugesetztem Baryumchlorid leicht in Lösung gebracht. *Hf.*

Adolf Mayer. Eine Vereinfachung der Schweitzer-Lungwitz'schen Kalibestimmung [1]). — Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode erfordert folgende Reagentien. 1. Eine Normallösung von Baryumchlorid; 2. eine Normallösung von Oxalsäure; 3. eine Lösung von Platinchlorid, die 1 g Platin in 10 ccm enthält und frei ist von Chlorür und Salpetersäure; 4. 80 volumproc. Alkohol. Die Ausführung der Analyse ist folgende: 20 g der Probe werden eine halbe Stunde mit Wasser gekocht, abgekühlt, zu $^1/_2$ Liter verdünnt und filtrirt. 50 ccm Filtrat werden aus einem Maſscylinder mit so viel Baryumchlorid versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Darauf wird die der zugefügten Menge Baryumchlorid entsprechende Menge Oxalsäurelösung zugesetzt, 20 Minuten gekocht, mit Ammoniak alkalisch gemacht, zu 100 ccm aufgefüllt

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 159—163.

und filtrirt. 50 ccm des Filtrates dampft man in der Platinschale ein und glüht den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur zur Vertreibung der Ammoniaksalze. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt, fügt 10 ccm der Platinchloridlösung hinzu und dampft fast bis zur Trockne ein. Nach dem Erkalten wird Alkohol zugegeben, umgerührt, nach einiger Zeit filtrirt und dann bei 120° getrocknet. Die so erhaltenen Resultate sind nach den angegebenen Beleganalysen äufserst genau. *Mt.*

Märcker. Untersuchungen über Wasser und Salzsäure als Lösungsmittel des Kalis in Stafsfurter Rohsalzen, sowie über die Genauigkeit der abgekürzten Methode der Kalibestimmung [1]). — Es ergaben sich bei Anwendung von Wasser oder von Salzsäure die gleichen Resultate. Deshalb ziehe man mit ersterem aus. Es genügt, die Lösung durch Chlorbaryum von Sulfaten zu befreien, das Filtrat mit Platinchlorid zur Trockne zu verdampfen, die mit Wasser etwas angefeuchtete Masse mit 80 proc. Alkohol zu verreiben und wiederholt auszuziehen. Man kann die in einem Gooch'schen Tiegel gesammelte Fällung entweder bei 130° trocknen, direct wägen und dann die in heifsem Wasser unlöslichen Antheile desselben zurückwägen. Oder man löst sie in heifsem Wasser, verdampft in einer Platinschale, trocknet bei 130° und wägt jetzt erst. *Brt.*

A. von Stubenrauch [2]) vermischt zur *Herstellung eines Sprengstoffes aus Kohle und Kaliumchlorat* fein gemahlene, unter Luftabschlufs gut ausgeglühte Kohle noch möglichst heifs mit entschwefeltem Theer, Naphta, Vaseline, Paraffin u. dergl. durch Verreiben, Vermahlen oder Kneten. Dem flüssigen Theer wird zweckmäfsig vor dem Vermischen etwas Alkali in Form von Hydroxyd oder Carbonat zugegeben, um Säuren u. s. w. zu binden. Von dem flüssigen Theer werden aufserdem die Kohlepartikelchen direct durchdrungen resp. umhüllt, so dafs eine Aufnahme von Feuchtigkeit oder Gasen aus der Luft ausgeschlossen erscheint. Ebenso werden durch die Umhüllung der Kohletheilchen mit Theer deren scharfe Ecken und Kanten beseitigt, welch letztere durch Reibung leicht eine unbeabsichtigte Entzündung des Sprengstoffes herbeiführen können. Die so präparirte Kohle wird nun getrocknet, fein vermahlen und dann mit chlorsaurem Kalium vermischt, und zwar in folgenden Verhältnissen: 80 Proc. chlorsaures Kalium, 5,5 bis 7,5 Proc. Theer, 12 bis 14 Proc. Kohle, 0,5 bis

[1]) Landw. Vers.-Stat. 49, 6—11. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897 [24], S. 790; D. R.-P. Nr. 95 278.

1 Proc. kohlensaures Magnesium oder Calcium. Jedoch läfst sich das Mischungsverhältnifs je nach der zu erzielenden Wirkung variiren. In gleicher Weise richtet sich der Zusatz von Neutralisationsmitteln nach dem Säuregehalt des Theers u. s. f. Das in wässeriger Lösung resp. Suspension anzuwendende Neutralisationsmittel wird mit der Kohle vermischt, das Gemisch einige Stunden stehen gelassen, dann getrocknet und vermahlen. Um die Gefahr der Explosion auszuschliefsen, können beide Pulver erst vor dem Gebrauche vermischt werden. Oder man vermengt die fertige Sprengstoffmischung mit Vaseline, Paraffin, neutralisirtem Theer, um sie in Form eines Teiges zu bringen, in welcher Gestalt das Sprengmittel ohne Gefahr versendet werden kann. Die Zündung geschieht mittelst Zündschnüren oder Sprengkapseln. *Sdt.*

W. M. French. Note on the determination of equivalent of sodium [1]). — Der Verfasser beschreibt einen Vorlesungsversuch zur Demonstration des Natriumäquivalentes. In einer Flasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen ist durch die eine Bohrung eine Bürette eingeführt, während die andere ein Rohr trägt, welches die Verbindung mit einer Waschflasche voll Wasser herstellt. Wird nun in die Flasche eine gewogene Menge Natrium gebracht und aus der Bürette verdünnter Alkohol zufliefsen gelassen, so verdrängt der entwickelte Wasserstoff aus der umgekehrt angebrachten Waschflasche Wasser, welches in einer Mensur aufgefangen wird. Das Volumen des ausgeflossenen Wassers vermindert um das Volumen des zugeflossenen Alkohols giebt das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, aus welchem man dann das Natriumäquivalent berechnet. *v. Lb.*

Ed. Frhr. v. Stackelberg. Ueber die Lösungswärme des Chlornatriums [2]). — Aus den Versuchen von Winkelmann [3]) und Staub [4]) über die Lösungswärme des Chlornatriums bei 0° läfst sich ableiten, dafs bei dieser Temperatur die „Lösungswärme in gesättigter Lösung“ negativ sein mufs, d. h. die Auflösung unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Daraus folgt, dafs der Temperaturcoëfficient der Löslichkeit einen negativen Werth haben sollte, während doch der bei mittleren Temperaturen bestimmte Temperaturcoëfficient positiv ist. Die Lösungswärme mufs daher etwas oberhalb 0° Null und darüber hinaus positiv werden, d. h. über einer etwas über 0° liegenden Temperatur mufs die Auflösung von Chlornatrium in einer damit beinahe gesättigten Lösung

[1]) Chem. News 75, 50. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 159. — [3]) Pogg. Ann. 149, 1. — [4]) Dissert. Zürich 1890.

unter Wärmebindung erfolgen. Darüber sind Versuche angestellt worden. Durch successives Eintragen von Kochsalz in Wasser bei 18⁰ wurden die einzelnen Lösungswärmen bestimmt. Als λ_m wird die Wärmemenge bezeichnet, die absorbirt, wenn 1 g Salz in eine Lösung eintritt, die bereits auf 100 Thle. Wasser m Thle. Salz enthält. $\varLambda_m$ ist die totale Lösungswärme für die Aufnahme von m g Salz in 100 g Lösungsmittel. m' und m'' sind die Grenzwerthe der Concentration, zwischen denen $\varLambda_m$ bestimmt ist. Folgende Werthe sind bei 18⁰ ermittelt worden. Daneben steht eine Zusammenstellung der von Staub bei 0⁰ erhaltenen Werthe.

Lösungswärme des NaCl bei 18⁰						bei 0⁰ berechnet nach Staub			
m'	m''	$\frac{m'+m''}{2}$	λ_m	m	$\varLambda_m$	$\frac{m'+m''}{2}$	λ_m	m	$\varLambda_m$
0	3,25	1,62	17,9	3,25	57,2	1,32	27,7	2,63	74,0
3,25	6,50	4,87	14,5	6,50	103,7	3,27	23,8	6,55	155,8
6,50	9,75	8,12	11,5	9,75	140,5	6,04	18,7	9,45	203,3
9,75	13,0	11,4	8,5	13,0	167,7	9,82	13,4	13,1	243,6
13,0	16,3	14,6	6,9	16,3	189,8	13,3	9,21	17,1	275,3
12,5	15,8	14,6	6,6	—	—	16,4	8,19	19,6	297,3
16,3	19,5	17,9	4,3	19,5	203,6	21,2	4,30	25,4	310,8
15,8	19,0	17,4	4,3	—	—	22,9	2,23	26,2	312,1
19,5	22,7	21,1	3,7	22,7	215,8	27,8	— 1,82	30,1	309,4
19,0	22,2	20,6	3,3	—	—	28,2	— 1,28	30,2	306,7
22,7	26,0	24,4	3,1	26,0	225,7	32,3	— 3,33	34,5	287,7
22,2	25,5	23,9	3,1	—	—	32,8	— 3,84	35,5	284,0
26,0	29,2	27,6	2,6	29,2	234,0				
25,5	32,0	28,8	2,4	—	—				
29,2	32,5	30,8	2,4	32,5	241,7				
32,0	35,2	33,6	1,8	—	—				
32,5	35,2	33,8	1,2	35,2	247,4				

Die Berechnung der Werthe von $\varLambda_m$, der totalen Lösungswärme, erfolgt nach der Formel:

$$\sum_{0}^{m''} (m'' - m')\, \lambda_m = \varLambda_{m''}.$$

Durch Extrapoliren findet man die Werthe von λ_m für $m = s$, worin s der Procentgehalt der für die betreffende Temperatur *gesättigten* Lösung bedeutet. λ_s ist die „Lösungswärme in gesättigter Lösung". Für 18⁰ ergiebt sich dieselbe aus den Bestimmungen des Verfassers zu ca. + 2 cal. (Wärmebindung), für 0⁰

aus den Zahlen Staub's zu ca. — 4,5 cal. (Wärmeentwickelung). Demnach mufs zwischen 0 und 18° die Temperatur liegen, bei welcher die Lösungswärme und der Temperaturcoëfficient der Löslichkeit Null sein müssen. Die Aenderung der Lösungswärme mit der Temperatur wurde ferner mit Hülfe der Formel:

$$\lambda_t = \lambda_0 + (100 + m)\left[\frac{K_m - k}{100 + m} + \left(\frac{dK}{dm}\right)_m\right]t$$

berechnet, worin K_m die specifische Wärme der Lösung (m g in 100 g Wasser), k die specifische Wärme des festen Salzes bedeutet. $\frac{dK}{dm}$ ist die Aenderung der specifischen Wärme mit der Concentration, welcher Differentialquotient stets negativ ist. Die Lösungswärme wird also mit steigender Temperatur wachsen, wenn $\frac{K_m - K}{100 + m}$ gröfser als $\frac{dK}{dm}$ ist, anderenfalls wird sie abnehmen. Aus den Angaben von Thomsen über die specifische Wärme der Chlornatriumlösungen berechnet sich für $(\lambda_s)_{18^0} - (\lambda_s)_{0^0}$ 5,4 cal., aus den Angaben von Winkelmann 7,5 cal., während aus den oben mitgetheilten Versuchen sich für diese Differenz 6,5 cal. ergeben. *H. G.*

C. Matignon[1]) beschrieb die Darstellung des *Natriumcarbids* und des *Mononatriumacetylens*. Durch Einwirkung von Natrium auf Acetylen zwischen 95,6° und 190° entsteht Mononatriumacetylen, C_2HNa; oberhalb 210° wird Natriumcarbid, C_2Na_2, gebildet; auch das Mononatriumacetylen wird bei 210 bis 220° in Acetylen und Natriumcarbid zersetzt: $2\,C_2HNa = C_2H_2 + C_2Na_2$, ebenso wie die Mononatriumverbindung durch Einwirkung von Natrium unter denselben Temperaturbedingungen Natriumcarbid liefert. Um reine Producte zu erhalten, mufs man gewisse Vorsichtsmafsregeln einhalten: die Oberfläche des Natriums mufs in der Acetylenatmosphäre immer erneuert werden, da das Product sonst unter Bildung von freiem Kohlenstoff partiell zersetzt wird. Bei der Darstellung von Mononatriumacetylen erhitzt man das Natrium allmählich auf ca. 180° und leitet dann gereinigtes Acetylen über das Metall, in dem dieses stetig umgerührt wird; das Product bildet ein weifses Pulver. Um Natriumcarbid zu erhalten, wird das Natrium schnell auf 220 bis 230° erhitzt, wobei zuerst Mononatriumacetylen entsteht, welches sich dann in Acetylen und Natriumcarbid zersetzt, welches rein ist. Bezüglich der Details

[1]) Compt. rend. 124, 775—777; vgl. Forcrand, daselbst 120, 1215.

bei der Darstellung mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

C. Matignon. Eigenschaften des Natriumcarbids [1]). — Im Anschlufs an die vorstehende Arbeit, welche die Reindarstellung des Natriumcarbids behandelt (Compt. rend. 124, 775 u. 1026), macht der Verfasser folgende Mittheilungen über die Eigenschaften des reinen Natriumcarbids. Das Natriumcarbid bildet ein weifses Pulver vom spec. Gew. 1,575 bei 15° und der Bildungswärme — 9,8 Cal. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Sauerstoff und Luft nicht auf das Carbid ein. Mit trockenem Chlor reagirt es unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle, mit Brom setzt es sich zuweilen unter Explosion um, während Jod mäfsig wirkt und C_2J_4 liefert. Wasserstoff greift es nicht an, Phosphor wirkt heftig, Wasser bewirkt heftige Explosion unter Kohlenstoffabscheidung. Will man Acetylen daraus entwickeln, so mufs man mit sehr kleinen Mengen von Carbid arbeiten. In Chlorwasserstoffgas entflammt das Carbid unter Bildung von NaCl, C und H. Läfst man das Gas auf in Aether suspendirtes Carbid einwirken, so entsteht neben Acetylen Chlornatrium. In Kohlensäure, sowie schwefliger Säure liefert das Carbid zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichterscheinung Kohlenstoff. Kohlenoxyd greift das Carbid nicht unter 250° an. Schwefelwasserstoff ist ohne heftige Reaction und liefert NaSH und Acetylen. Die Oxyde des Stickstoffs wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erst bei höherer. Oxydationsmittel wie Chlorate, Nitrate, Bichromate geben mit dem Carbid sehr explosive Mischungen, ebenso verhalten sich dem Carbid gegenüber gewisse Chloride und Jodide. Sehr gefährlich sind in dieser Hinsicht die Chloride des Phosphors, Aluminiums und Eisens. Mit Alkylbromiden und -jodiden setzt sich das Carbid erst bei 180° um, Brombenzol reagirt auch bei 180° nicht. Aldehyde, Ketone, Ester wirken alle heftig auf das Carbid unter Bildung von Acetylen ein. Anhydride und Chloride von Säuren zersetzen das Carbid in der Wärme. *Tr.*

Gauharou. Verfahren der Desoxydation, Entschwefelung, sowie zur Beseitigung von eingeschlossenen Gasen durch Natriumcarbid bei Gufseisen, Stahl, Kupfer, Bronze, Nickel, Aluminium und ihren Legirungen, sowie allgemein bei allen Metallen und Legirungen, die durch Reduction von Oxyden oder Sulfiden entstanden sind [2]). — Das Natriumcarbid zersetzt sich in Berührung

---

[1]) Compt. rend. 125, 1033—1035. — [2]) Monit. scientif. 11, 175; Franz. Pat. Nr. 258187.

mit den Metalldämpfen, vereinigt sich mit Sauerstoff oder Schwefel und giebt leicht saigernde Producte, die sich aus der Masse leicht entfernen lassen. Der nascirende Kohlenstoff vereinigt sich mit dem eingeschlossenen Wasserstoff und giebt flüchtige Kohlenwasserstoffe, die die Blasenbildung verhindern. Die gebildete Soda verleiht den Schlacken und dem Metallschwamm eine gröfsere Flüssigkeit. Die Menge des angewendeten Natriumcarbids ist verschieden, für Stahl, Kupfer und Bronze ist das Verhältnifs des nothwendigen Carbids ein bis fünf Tausendstel des Metallgewichts. Für Nickel und Aluminium ist die Menge des Carbids abhängig von dem Gehalt an Schwefel oder Sauerstoff. *Tr.*

W. Graff. Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lösung von Kali- und Natronhydrat als Kaliumnatriumcarbonat [1]). — Die nach dem Hauptpatente mit Kaliumcarbonat versetzte natronhydrathaltige Kalihydratlösung wird zwecks Trennung des Kaliumnatriumcarbonats von Aetzkali fast zur Trockne eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol ausgezogen, wodurch Kalihydrat in Lösung geht, während das Kaliumnatriumcarbonat zurückbleibt. *Tr.*

S. Tanatar suchte „die Entstehungsweise der natürlichen Soda“ [2]) aufzuklären, indem er die Bedingungen feststellte, unter denen aus schwefelsaurem Natron, Kalk und Kohlensäure Gyps und Soda gebildet werden können. Dafs sich in der That doppelkohlensaures Natron bei Gegenwart der ersteren in der Lösung bildet, beweist er durch Aufkochen der gesättigten Lösungen, aus denen sich dann mehr als 0,9 g $CaCO_3$ ausscheidet, d. h. mehr, als der Löslichkeit des Calciumbicarbonats entspricht. Das Vorkommen von Gyps mit Kalkeinschlüssen in der Nähe der natürlich gebildeten Soda weist auf eine derartige Bildungsweise hin. *Wy.*

P. Melikoff veröffentlichte gleichzeitig eine Untersuchung über denselben Gegenstand [3]), in der er im Anschlufs an die Versuche von Van der Bemmelen [4]) den Einflufs, den colloidale Körper auf den Verlauf derartiger Reactionen haben können, hervorhebt. Die Versuche, die diese Auffassung erhärten sollen, wurden in der Weise ausgeführt, dafs gallertige Thonerde mit Lösungen von kohlensaurem Ammon und Chlornatrium unter Durchleiten von Kohlensäure stehen gelassen wurden. Im Filtrat

---

[1]) Patentbl. 1897, S. 282; D. R.-Pat. Nr. 91730. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, I, 376—384. — [3]) Daselbst, S. 307—311. — [4]) Landw. Vers.-Stat. **35**, 69.

wurde dann, besonders in den letzten Antheilen, doppelkohlensaures Natron nachgewiesen. *Wy.*

W. Jurisch. Ueber den Einfluſs des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation[1]). — Verfasser bespricht den Einfluſs, den der Salzzusatz in den Solvay'schen Thürmen auf die ganze Fabrikation ausübt. In dem Maſse, wie durch das Einpumpen von CO_2 in die ammoniakalische Salzsoole Natriumbicarbonat gefällt wird, erhält die Mutterlauge die Fähigkeit, von Neuem festes Kochsalz aufzulösen. Man kann auf diese Weise innerhalb einer gewissen Zeit und innerhalb desselben Raumes mehr Bicarbonat als ohne Salzzusatz gewinnen. William Gossage soll zuerst den Salzzusatz während der Carbonatation angewendet haben oder wenigstens in seinem Patent erwähnt haben; doch bleibt es nach Ansicht von Jurisch zweifelhaft, ob Gossage festes Kochsalz während der Carbonatation zufügte, um die ammoniakalische Soole, deren Gehalt an Chlornatrium durch das Ausfallen von Bicarbonat vermindert wird, dauernd in einer mit Chlornatrium gesättigten Form zu erhalten. Ernest Solvay hingegen beschreibt in seinem französischen Patent Nr. 111842 ausführlich Zweck und Ausführung des Salzzusatzes. Um aus derselben Laugenmenge eine gröſsere Ausbeute an Bicarbonat zu erzielen, führte Solvay in den oberen Theil der Colonne Kochsalz in Suspension oder selbst festes Sudsalz mittelst eines geeigneten Vertheilers ein. Das in die Colonne eingeführte Salz löst sich durch die Wirkung der eingepumpten Kohlensäure auf, ehe es nach unten gelangt und nimmt deshalb an der Reaction Theil. Im Anschluſs hieran bespricht Jurisch an der Hand von Beispielen den Einfluſs des Salzzusatzes auf die Ergebnisse der einzelnen Operationen. Um den Einfluſs auf die Carbonatation zu prüfen, ist das Titergefälle die beste Controle. Ohne Salzzusatz war das Titergefälle 69,7 Proc., mit Salzzusatz 85,1 Proc. Das Titergefälle liefert den besten Anhalt für die Ausnutzung des vorhandenen Ammoniaks und die Ausbeute an Bicarbonat, doch sei bemerkt, daſs man auch ohne Salzzusatz das Titergefälle erhöhen kann, wenn man die Thürme erhöht. Was den Einfluſs auf die ammoniakalische Soole betrifft, so meint Verfasser, daſs, wenn man mit Salzzusatz arbeiten will, so dürfte ein geringer Ueberschuſs an Ammoniak über den freien Titer zu empfehlen sein. Als Solvay ohne Salzzusatz arbeitete, verbrauchte er 1874 während der Carbonatation für 100 kg fertige Soda 194 kg

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 688—691 u. 713—717.

Steinsalz. Als die Carbonatoren 20 m hoch gebaut wurden, war der Salzverbrauch für 100 kg fertige Soda mit Salzzusatz in den Thürmen 210 kg, ohne Salzzusatz 180 kg. Wenn man der Flüssigkeit während der Carbonatation festes, möglichst reines Kochsalz zufügte, so ergab sich eine Ausnutzung des Salzes von 52 Proc., ohne Salzzusatz von 60,7 Proc. Die Abfalllaugen wurden in neuerer Zeit, nachdem die Versuche, aus Chlorcalcium Salzsäure und Chlor darzustellen, ohne praktischen Erfolg gewesen sind, auf eine Chlorcalciumlauge, auf Calciumcarbonat und Calciumsulfat verarbeitet. In der grofsen Fabrik von Syracuse (New-York) wird eine Ausnutzung des Salzes von 83,3 Proc. erzielt, es wird hier aus den Abfalllaugen das Chlornatrium wiedergewonnen und als Soole in den Procefs wieder eingeführt. Man zieht es jetzt auch vor, ohne Salzzusatz zu arbeiten und dafür lieber höhere Thürme zu verwenden. Mit Salzzusatz läfst sich allerdings die Kohlensäure bis zu 89,8 Proc. ausnutzen, während ohne Salzzusatz die Ausnutzung nur 66,3 Proc. beträgt. Auch ohne Salzzusatz lassen sich gute Resultate erzielen, wenn man 20 m hohe Thürme wählt. Mit Salzzusatz erhält man in 24 Stunden mehr Bicarbonat und verbraucht für fertige Soda weniger Kalkstein, ohne Salzzusatz erhält man weniger Bicarbonat und verbraucht mehr Kalkstein. Arbeitet man mit Salzzusatz, so wird mehr Bicarbonat in fester Form gewonnen, ohne Salzzusatz bleibt ein gröfserer Theil in der Mutterlauge gelöst. Für die Destillation mit Salzzusatz fällt ein kleiner Vorwärmer und eine grofse Hauptcolonne ins Gewicht, ohne Salzzusatz ist das Umgekehrte der Fall: Das Ausbringen von Soda war durch das Verfahren des Salzzusatzes, das hauptsächlich 1876 bis 1881 überall Anwendung fand, ohne Einflufs auf die Production, seit 1886 hat man den Salzzusatz wieder unterlassen, da man ohne Salzzusatz eine reinere Soda erzielt. *Tr.*

G. Lunge. Zur Bestimmung von kaustischen neben kohlensauren Alkalien [1]). — Bei Vorhandensein von sehr wenig Carbonat giebt die directe Titration mit Phenolphtaleïn und Methylorange hinter einander sehr gute Resultate, dagegen ist dieses bei Anwesenheit von überwiegend Natriumcarbonat nicht mehr ganz genau der Fall; es ist deshalb diese Methode nur für kaustische Soda und Natronlauge zu verwenden. Die Cl. Winkler'sche Methode zeigt in jedem Falle eine mit der directen gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure durchaus genügende Uebereinstimmung und ist unter der Voraussetzung zu empfehlen, dafs

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 41—42.

man die Salzsäure sehr langsam und unter gutem Schütteln zersetzt, weil sonst die rothe Farbe zu spät verschwindet. *Hf.*

G. Lunge. Ueber die Bestimmung der Bicarbonatkohlensäure[1]). — Die Methode besteht darin, die Substanz zu erhitzen und die ausgetriebene Kohlensäure gasvolumetrisch zu bestimmen. Das Erhitzen geschieht in einem Glasrohre von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite, welches an einem Ende durch eine 60 mm lange Capillare und am anderen Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen abgeschlossen ist. Dieser Stopfen setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab von 30 mm Länge fort, so dafs noch eine freie Länge von 35 mm auf 6 mm Durchmesser bleibt, welche nach der Capillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum fafst ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumbicarbonat, eine Menge, deren Kohlensäure sich gut in dem Universal-Gasvolumeter ablesen läfst. Der Zweck des den eingeschliffenen Stopfen verlängernden Glasstabes ist, die Erhitzung des Hohlraumes zu bewirken, ohne ein Springen der Schliffstelle des Stopfens befürchten zu müssen. Zur Erhitzung dient ein Luftbad, welches mit einer Asbestplatte, die ein Thermometer trägt, bedeckt ist. Auf die Capillare steckt man zum Schutze des Gasvolumeters eine Asbestplatte, die bis unter die Flamme des heizenden Brenners reicht. Nach dem Einfüllen der Substanz und Evacuiren des Hohlraumes erhitzt man das Luftbad mit einer mäfsig grofsen Flamme auf 260 bis 270°, was durchschnittlich sieben Minuten dauert; die Erhitzung wird noch drei Minuten fortgesetzt, der Hahn des Mefsrohres nach der Capillare zu abgeschlossen und nach der Ausgleichung der Temperatur das Gasvolumen abgelesen. Aus dieser Abscheidung der Bicarbonatkohlensäure folgt, dafs die für Titerstellung von Normalsäuren bestimmte Soda nicht höher als auf etwa 300°, am besten im Sandbade oder Luftbade zu erhitzen ist. Wird dieses lange genug fortgesetzt (bei mehreren Gramm höchstens eine halbe bis eine Stunde), so ist man sicher, dafs kein Bicarbonat zurückgeblieben und noch kein Natriumoxyd entstanden ist, wie es beim directen Erhitzen bis zum schwachen Glühen immerhin einmal spurenweise eintreten kann. *Hf.*

Alex Leys. Recherche qualitative de traces de carbonates alcalins en présence d'un excès de bicarbonates ou de borax[2]). —

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 524—527. — [2]) J. Pharm. Chim. 6, 440—442.

Die Carbonate geben mit Magnesiumsulfat einen weifsen Niederschlag, während die Dicarbonate eine solche Fällung nicht geben. Dieses Unterscheidungsmerkmal versagt, wenn die beiden Salze in einer Mischung vorliegen, wie in dem sogenannten „Milchconservator", welches Mittel aus Natrium- und Natriumbicarbonat oder aus Natriumcarbonat und Borax oder aus allen drei Salzen besteht. In einem Gemisch von 32 Proc. Natriumbicarbonat und 68 Proc. Natriumcarbonat oder 40 Proc. Borax und 60 Proc. Natriumcarbonat versagte Magnesiumsulfat; dagegen gelang hierin der Nachweis des Natriumcarbonates mit einer gesättigten Calciumsulfatlösung vollkommen. In einer Natriumdicarbonatlösung entstehen auf Zusatz einer Calciumsulfatlösung nach und nach Krystalle, welche die Lösung trüben, Boraxlösung bleibt auf Zusatz von Calciumsulfatlösung klar, in einer Natriumcarbonatlösung entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag. *Hf.*

G. Lunge. Zur Analyse des Natriumbicarbonats[1]. — Die von K. J. Sundstrom vorgeschlagene Methode beruht auf folgenden Thatsachen. Wenn man zu einer Lösung, welche Natriumbicarbonat enthält, eine Lösung von Aetznatron setzt, so wird folgende Reaction eintreten: $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$. Sobald sämmtliches Bicarbonat in normales Carbonat umgesetzt ist, wird der nächste Tropfen Aetznatron bewirken, dafs das Gemisch mit Silbernitrat eine braune Fällung giebt; dieser Punkt ist durch eine Tüpfelreaction zu ermitteln. Man erhält so die Bicarbonat-Kohlensäure. In einer anderen Probe bestimmt man das Gesammtalkali durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange. Statt einer Lösung von reinem Aetznatron nimmt man zweckmäfsiger eine solche, aus der alles Carbonat durch Chlorbaryum ausgefällt ist und welche noch einen Ueberschufs an Aetzbaryt enthält. Sundstrom schlägt vor, die Titration in einer Porcellanschale vorzunehmen; besser verwendet man hier ein Becherglas, da man so leichter sehen kann, ob alles Bicarbonat gelöst ist. Das Bicarbonat wird bei der Untersuchung mit Wasser von 15 bis 20° übergossen und die annähernd genügende Menge Normalalkalilauge zugesetzt; am Schlusse mufs der Zusatz der Normallauge sehr langsam und unter tüchtigem Umrühren erfolgen, da sonst die Tüpfelreaction zu früh eintritt. Bei Abwesenheit von Calciumsalzen kann man auch in calcinirter Soda das Bicarbonat bestimmen. *Hf.*

Jean Krutwig. De l'influence exercée par l'oxyde ferrique

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 169—171.

sur la production de sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du sel marin[1]). — Beim Glühen von Pyrit im Luftstrome entsteht neben schwefliger Säure als Hauptproduct auch Schwefelsäureanhydrid in geringer Menge. Ist Chlornatrium gleichzeitig vorhanden, so wird dieses unter Mitwirkung von Feuchtigkeit unter Entwickelung von Chlorwasserstoff in Natriumsulfat umgewandelt. Diese Umsetzungen sind nicht vollständig, es bildet sich je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der anwesenden Feuchtigkeit, der Verhältnisse der angewandten Substanzen ein Gleichgewichtszustand. Der Verfasser hat nun quantitativ die Menge des gebildeten Natriumsulfates bestimmt. Nach vierstündigem Erhitzen des Gemisches von Chlornatrium und Pyrit auf 450° im Luftstrome waren 28 bis 29 Proc. des im Pyrit enthaltenen Schwefels zur Bildung von Natriumsulfat verwendet worden. Ganz anders waren dagegen die Verhältnisse bei Zusatz von Ferrioxyd zu dem Reactionsgemisch. Hierbei wurden von 50 bis zu 92 Proc. des Schwefels im Pyrit zur Bildung von Natriumsulfat verwendet, und zwar bedeutend mehr bei niederer als bei höherer Temperatur. Bei Zusatz von mehr Ferrioxyd entsteht mehr Sulfat als bei Zusatz geringerer Mengen. Das Ferrioxyd wirkt also als Sauerstoffüberträger, indem es die gebildete schweflige Säure unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Schwefelsäure überführt. *Ltm.*

A. de Schulten. Ueber die künstliche Darstellung des Darapskits[2]). — Verfasser hat das Mineral, welches von Dietze in den Pampas von Chile gefunden ist, künstlich auf folgende Weise erhalten. 250 g Natriumsulfat in 500 ccm heifsem Wasser gelöst und mit 400 g Natriumnitrat unter Umrühren bis zur Lösung erhitzt, liefern beim Erkalten innerhalb 24 Stunden etwa 35 g des künstlichen Minerals von der Formel $NaNO_3 . Na_2SO_4 + H_2O$; aus der Mutterlauge scheiden sich weitere Mengen ab. Die Dichte betrug 2,197 bei 15°, während das natürliche Mineral die Dichte 2,203 besitzt. Künstliche wie natürliche Verbindung sind monoklin. (Die krystallographische Identität wurde durch Winkelmessung bestätigt.) Verfasser glaubt, dafs das von Marignac erhaltene Salz $2NaNO_3 . 2Na_2SO_4 + 3H_2O$ mit dem Darapskit identisch ist und in der Krystallwasserbestimmung, sowie in der Bestimmung des Krystallsystems ein Irrthum unterlaufen ist. *Tr.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 16, 173—180. — [2]) Chem. Centr. 68, I, 1219; Bull. soc. franç. Minéral 19.

Watson Smith. A study of comparative affinities in the case of certain salts of ammonium, sodium etc.[1]). — Wird neutrales Ammoniumsulfat erhitzt und dabei überhitzter Dampf durch dasselbe geleitet, so entwickelt sich nur Ammoniak, und zwar schon bei um so niedriger Temperatur, je feiner das Salz gepulvert wurde, bei einer durch Leinwand gebeutelten Probe schon von 105° an. Dasselbe ist der Fall, wenn eine concentrirte Lösung des Salzes eingedampft wird, und zwar hierbei schon von 60 bis 65° an. Daher bedeutet es in den Fabriken, welche Ammoniak auf Ammonsulfat verarbeiten, einen ziemlich bedeutenden Verlust an Ammoniak, wenn die Lösung des Salzes zur Krystallisation eingedampft wird. Es reagirt auch das technische Salz immer sauer. Wird dagegen Ammonsulfat bei Ausschlufs von Wasserdampf erhitzt, so entwickelt sich aufser Ammoniak auch Schwefeldioxyd, und zwar von 270° an. Hierbei wird bei genügender Dauer der Erhitzung (am besten auf 300°) die Hälfte des im $(NH_4)_2SO_4$ enthaltenen Ammoniaks entwickelt und sehr wenig Schwefeldioxyd (0,1 bis 1,0 Proc.). Wird saures Ammonsulfat auf 300 bis 350° erhitzt, so entweicht nur Schwefeldioxyd und ganz wenig Stickstoff und es bleibt saures Ammonsulfit zurück. Hierbei bildet sich vielleicht intermediär Hydrazinsulfat, da man bei geringerem Erhitzen von saurem Ammonsulfat die Fähigkeit des Rückstandes, ammoniakalische Silberlösung stark zu reduciren, beobachten konnte. Dies würde sich dann bei höhererer Temperatur in Stickstoff, Wasser, saures Ammonsulfit und schweflige Säure zersetzen, so dafs im Ganzen der Procefs nach der Gleichung vor sich geht: $3(NH_4)HSO_4 = N_2 + (NH_4)HSO_3 + 5H_2O + 2SO_2$. Dagegen geht die Zersetzung des sauren Ammonsulfates nicht vor sich bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, so dafs bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung kein Verlust an Stickstoff zu befürchten ist. Wird Chlorammonium und neutrales schwefelsaures Ammon zusammen trocken oder in Lösung erhitzt, so tritt zuerst Ammoniak aus, indem sich saures Ammonsulfat bildet; dieses reagirt dann mit Chlorammon, indem sich Chlorwasserstoff entwickelt; endlich kehrt sich der Procefs wieder um, indem Ammoniak entweicht u. s. f., bis schliefslich auch hier Bildung von schwefliger Säure und Ammonsulfit eintritt. Auch beim Zusammenwirken von saurem Ammonsulfat und Chlorammon geht die Gleichung: $(NH_4)HSO_4 + (NH_4)Cl = (NH_4)_2SO_4 + HCl$ nie vollständig von statten, auch nicht bei

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 3—8.

grofsem Ueberschusse von saurem Ammonsulfat. Würde diese Reaction vollständig sein, so hätte der Ammoniaksodaprocefs schon längst den vollständigen Sieg über den Le Blanc-Procefs davongetragen. Wird statt Chlorammon Chlornatrium im Ueberschufs verwendet, so bildet sich zuerst unter Chlorwasserstoffentwickelung Natriumammonsulfat, welches sich dann unter Abgabe von Ammoniak in saures Natriumsulfat umwandelt, aber auch hier treten zuletzt, ehe alles Ammoniak entwichen ist, schweflige Säure und Sulfite auf, so dafs auch hier die Umsetzung nie vollständig ist. Natriumammonsulfat giebt schon von 60° an Ammoniak ab, schwefelige Säure dagegen in geringer Menge erst bei längerem Erhitzen auf 450°. Wäre die Umsetzung vollständig, so liefse sich folgender Kreisprocefs ausführen: Durch Erhitzen von Ammonsulfat würde Ammoniak und saures Ammonsulfat entstehen. Dieses letztere würde mit Chlornatrium Chlorwasserstoff und Natriumammonsulfat geben, dieses würde beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung in saures Natriumsulfat übergehen und dieses könnte mit Chlorammon Salzsäure und Natriumammonsulfat geben. Ferner hat der Verfasser versucht, durch Zufügen von Weldonschlamm zu Ammoniumbisulfat und Chlorammon beim Erhitzen Chlor zu gewinnen und hat als geeignetstes Verhältnifs des Gemisches 1 Aequ. NH_4Cl, 4 Aequ. NH_4HSO_4 und 4 Aequ. MnO_2 und wenig Wasser gefunden, indem er dann 81 bis 83 Proc. des Chlorgehaltes frei machen konnte. Im Laufe der Untersuchung fand der Verfasser die Zusammensetzung des Natriumammonsulfates zu $NH_4NaSO_4 + 3H_2O$ und nicht $+ 2H_2O$, wie in den Lehrbüchern angegeben ist. *Ltm.*

P. Parmentier. Sur la solubilité de l'hyposulfite de soude dans l'alcool[1]). — Bruner (Compt. rend. **121**, 59) hatte gefunden, dafs überschmolzenes Natriumhyposulfit verschieden starkem Alkohol gegenüber eine andere Löslichkeit besitzt als gewöhnliches, und darin eine experimentelle Bestätigung des Satzes gesehen, dafs zwei Stoffe, die mit einander nicht im Gleichgewicht sind, sich auch einem dritten gegenüber nicht im Gleichgewicht befinden. Der Verfasser wiederholte die Versuche von Bruner mit den zwei in Gemeinschaft mit Amat entdeckten Modificationen des festen Natriumhyposulfites (Schmelzp. 47,9° und 32°) und dem überschmolzenen Salz, und fand, dafs die drei Modificationen eine verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen, dafs diese Löslichkeit mit der Temperatur und dem Wassergehalte des Alkohols

[1]) Compt. rend. **122**, 135—137.

wächst und dafs schliefslich zwischen überschmolzenem Natriumhyposulfit, Wasser und Alkohol sich ein Gleichgewicht herstellt, für welches sich aber kein einfaches Gesetz aufstellen läfst. *Br.*

Arthur W. Titherley. Derivate des Natriumamids [1]). — Halogenverbindungen zersetzen Natriumamid vollkommen, mit Oximen werden jedoch Derivate erhalten. Vgl. diesen JB., Arom. metallorg. Verbindungen und Natriumacetoxim, Cap. Ketone. *Mr.*

Lithium, Cäsium, Rubidium, Thallium.

H. N. Warren. A quick nitrogen absorbent for the liberation of argon and manufacture of metallic lithium [2]). — Wenn man in einer tubulirten, eisernen Retorte trockenes Lithiumhydrat erhitzt, während man durch den Tubus von Zeit zu Zeit Magnesiummetall zuführt, bekommt man Lithiummetall. In Folge der grofsen Reactionswärme destillirt das Metall heftig über. Erhitzt man eine Mischung von Calcium- oder Baryumhydroxyd mit einer concentrirten Lösung von Lithiumhydroxyd mäfsig im Wasserstoffstrom, so erhält man ein Reactionsproduct, welches neben metallischem Lithium auch metallisches Baryum, beziehentlich Calcium enthält und welches Stickstoff unter Aufglühen absorbirt. *v. Lb.*

Guntz. Sur un hydrure de lithium [3]). — Bei dunkler Rothgluth fängt das Lithium an, sich mit Wasserstoff zu verbinden, bei heller Rothgluth dagegen unter starker Temperatursteigerung; das Metall brennt im Wasserstoffstrom unter Bildung des Hydrürs in Form eines weifsen Pulvers. Dasselbe verändert sich an der Luft nur wenig. Von Wasser wird es nach der Gleichung $LiH + H_2O = LiOH + H_2$ zersetzt. Nach dieser Reaction hat auch der Verfasser die Zusammensetzung ermittelt, durch Messung des Wasserstoffs und Titration des Lithiumhydrates. Durch Erhitzen in Stickstoff bildet sich eine Stickstoffverbindung des Lithiums, Lithiumnitrid, in Luft verbrennt es zu Lithiumhydroxyd. Sollte Lithiummetall sehr billig werden, so könnte es durch diese Bildung des Hydrürs als bequem transportable Quelle für Wasserstoff benutzt werden, da 1 kg Lithiumhydrür 250 g Wasserstoff, d. i. bei gewöhnlicher Temperatur 2780 Liter liefert. *Ltm.*

Guntz. Sur la chaleur de formation de l'hydrure de lithium [4]). — Das von dem Verfasser entdeckte Lithiumhydrür, LiH [5]), entwickelt beim Eintragen in Wasser unter Bildung von Lithium-

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 460. — [2]) Chem. News 74, 6. — [3]) Compt. rend. 122, 244—246. — [4]) Daselbst 123, 694. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

hydroxyd und Wasserstoff 34,60 Cal. Beim Auflösen von Lithium in Wasser entwickeln sich 53,20 Cal. (Thomsen fand 49,08 Cal., daher sind alle von ihm berechneten Bildungswärmen von Lithiumverbindungen um 4,12 Cal. zu niedrig.) Die Bildungswärme des Lithiumhydrürs aus Metall und Wasserstoffgas ergiebt sich daraus zu 21,6 Cal. — Lithiumhydrür schmilzt bei 680° und hat bei dieser Temperatur eine Dissociationsspannung von ca. 27 mm. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur von Chlorgas nicht merklich angegriffen. Unterhalb Rothgluth tritt Reaction unter Bildung von Chlorlithium und Chlorwasserstoff ein. Salzsäuregas wirkt erst bei Rothgluth unter Bildung von Chlorlithium und Wasserstoff ein. Gegen Sauerstoff oder Luft ist der Körper in der Kälte beständig, beim Erhitzen verbrennt er. — Wasser reagirt heftig, absoluter Alkohol langsam unter Wasserstoffentwickelung. — Trockenes Benzin, Toluol oder Petroleum sind ohne Einwirkung. Lithiumhydrür ist demnach viel beständiger als Kalium- und Natriumhydrür. *H. G.*

A. Bogorodsky. Ueber die Hydrate des Jodlithiums [1]. — Nach Bodisko (J. russ. phys.-chem. Ges. **20**, 500) enthält das käufliche Lithiumjodid 25 bis 26 Proc. Wasser entsprechend $2^1/_2$ Mol. Wasser. Das Hydrat mit 3 Mol. Wasser, welches bereits von A. N. Firsoff untersucht worden ist (J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 467) kann durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bei 50 bis 80° nicht entwässert werden; es schmilzt oberhalb 75° zu einer individuellen Verbindung; erst bei 120° fängt es an, Wasser zu verlieren. Das Dihydrat entsteht aus dem Trihydrat beim Erhitzen auf 240 bis 250° und scheidet sich beim langsamen Abkühlen in Blättchen ab, die auf Thon getrocknet werden können (Papier wird durch concentrirte Jodlithiumlösungen aufgelöst); sie schmelzen bei 86 bis 88°, nachdem sie bei 78° schon angefangen haben, weich zu werden; sie drehen die Polarisationsebene ziemlich stark. Das Monohydrat des Jodlithiums wird beim Erhitzen des Trihydrats auf 300° erhalten; es scheiden sich beim Erhitzen auf 240° netzförmige Aggregate aus. Im Laufe des Arbeitens muſs die Temperatur über 80° betragen, da sonst das Dihydrat entsteht, und unter 100°, da über 100° die Mutterlauge sich zersetzt. Der Schmelzpunkt des Monohydrats liegt unter 200°. Ueber 300° verliert das Monohydrat Wasser und es scheint sich wasserfreies Jodlithium abzuscheiden, welches jedoch nicht isolirt werden konnte.

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 179—185; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 175—176.

Zum Schlufs wird eine Zusammenstellung aller vom Verfasser untersuchten (vgl. J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 209) Hydrate der Lithiumhaloidsalze gegeben. *Br.*

J. Bonnefoi[1]) untersuchte die *Verbindungen der Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniakgas und Methylamin* im Hinblick auf die von Isambert 1868, 1878 und 1880 und von Joannis 1891 und 1894 studirten Dissociationsphänomene der ammoniakalischen Haloidsalze. Er fand, dafs vollkommen reines, trockenes *Lithiumchlorid* bei — 18° rasch 4 Mol. Ammoniak absorbirt und bestimmte die Curve der Dissociationstensionen von — 12 bis + 18 zu + 13,3° bei 760 mm. Bei + 18° absorbirt das Lithiumchlorid nur 3 Mol. Ammoniak und der hier gebildete *Körper* $LiCl.3NH_3$ besitzt schwächere Dissociationstensionen, + 57,5° bei 760 mm. Bei + 63° bildet sich die *Verbindung* $LiCl.2NH_3$ und bei + 85° die *Verbindung* $LiCl.NH_3$. Bei der Bestimmung der Bildungswärmen der beiden Verbindungen $LiCl.3NH_3$ und $LiCl.2NH_3$ ergab es sich, dafs bei der Aufnahme von 3 Mol. Ammoniakgas durch flüssiges Lithiumchlorid + 34,46 Cal. frei wurden, was im Mittel + 11,48 Cal. für 1 Mol. Ammoniak entspricht, und dafs bei der Aufnahme von 2 Mol. Ammoniakgas durch flüssiges Lithiumchlorid + 23,36 Cal. frei werden, was im Mittel 11,68 Cal. für 1 Mol. Ammoniak entspricht. Daraus folgt, dafs bei der Fixirung des dritten Moleküls Ammoniaks behufs Ueberganges der Verbindung $LiCl.2NH_3$ in die Verbindung $LiCl.3NH_3$ + 11,10 Cal. frei werden. Berechnet wurde die Fixationswärme des Ammoniaks im Mittel zu + 11,09 Cal. Ebenso wie das Ammoniakgas, so absorbirt Lithiumchlorid auch Methylamin, und entstand bei 0° eine Verbindung $LiCl.4NH_2(CH_3)$, für welche die Curve der Dissociationstension zu + 30° bei 760 mm bestimmt wurde. Reines, wasserfreies *Lithiumbromid* absorbirt bei — 18° 4 Mol. Ammoniak und die Dissociationstension dieser *Verbindung* $LiBr.4NH_3$ beträgt + 63°, bei 760 mm bestimmt. *Wt.*

Guntz. Sur l'azoture de lithium[2]). — Leitet man Stickstoff über Lithium bei höherer Temperatur, so entsteht Li_3N, das Stickstofflithium, aber nicht rein, weil das Schiffchen, in dem das Lithium liegt, gleich viel aus welchem Material es besteht, stets angegriffen wird. Deshalb operirt man besser bei der niedrigsten hinreichenden Temperatur in einem Eisenschiffchen, und nimmt die Verunreinigung von Lithiummetall mit in den Kauf. Die Lösungswärme in Wasser berechnet sich nach Umrechnung auf reine

[1]) Compt. rend. **124**, 771. — [2]) Daselbst **123**, 995—997.

Substanz zu 13,1 cal., welche eine Bildungswärme von 49 cal. berechnen läfst. Es mufs also Wasserstoffgas die Verbindung zersetzen, was auch das Experiment bestätigt. Auch die Umkehrung dieser Reaction ist gelungen. *v. Lb.*

B. B. Boltwood[1]) führte eine *Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit von Rubidium- und Cäsiumchlorid* aus. Dieselbe ergab folgende Werthe bei 25°: μ_∞ für Kaliumchlorid = 141,5, für Rubidiumchlorid = 144,5, für Cäsiumchlorid = 144,8. Daraus ergiebt sich die Geschwindigkeit der Ionen des Kaliums = 71,3, des Rubidiums = 74,3, des Cäsiums = 74,6. *Wy.*

H. L. Wells und H. W. Foote. Ueber gewisse Doppelhaloide von Cäsium und Rubidium[2]). — Da die von Remsen und Saunders beschriebene Verbindung $23\,RbCl\,10\,SbCl_3 + 27\,H_2O$ (JB. f. 1892, S. 531) hinsichtlich des Verhältnisses 23 : 10 die Möglichkeit nicht ausschlofs, dafs in dem von genannten Autoren analysirten Satz ein Gemisch vorliegen könne, so haben Wells und Foote aus einer salzsauren Lösung eines Gemisches von $RbCl$ und $SbCl_3$, das die Componenten im Verhältnifs 23 : 10 enthielt, durch Zusatz von Salzsäure von verschiedener Concentration bezw. von Alkohol eine Reihe von Fractionen dargestellt, deren Analysen jedoch nicht ein Gemisch vermuthen liefsen, sondern einheitliche Werthe lieferten. Diese Analysenwerthe stimmen jedoch auch auf die Formel $7\,RbCl . 3\,SbCl_3 + 8\,H_2O$ und ziehen Verfasser deshalb die einfachere Formel vor. Als das Salz $7\,RbCl . 3\,SbCl_3$ aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde, entstanden kurze farblose Prismen eines *Rubidiumantimonoxychlorides:* $2\,RbCl . SbCl_3 . SbOCl$, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem von Benedict (Proc. Am. Acad. **29**, 212) beschriebenen Salze $2\,KCl . SbCl_3 . SbOCl$ entspricht. Entsprechend den Beobachtungen von Remsen und Brigham (JB. f. 1892, S. 532) erhielten Verfasser aus den verschiedensten Mischungen der Lösungen von Cäsiumchlorid und Wismuthchlorid immer nur die beiden Doppelsalze $3\,CsCl . BiCl_3$ und $3\,CsCl . 2\,BiCl_3$. Ein *Cäsiumwismuthjodid* von der Formel: $3\,CsJ . 2\,BiJ_3$ konnte gewonnen werden, als 1 g Wismuthjodid mit 50 g Cäsiumjodid oder wenn 1 g Cäsiumjodid mit 50 g Wismuthjodid in Lösung zusammengebracht wurden. Das Doppelsalz bildet eine krystallinische Fällung, ist schwer löslich, besonders in überschüssigem Cäsiumjodid. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 132—138. — [2]) Sill. Am. J. [4] **3**, 461—465.

Charles H. Herty und Homer V. Black. Die Alkalitrihaloide[1]). — Verfasser versuchte festzustellen, ob die von Wells, Wheeler und Penfield beschriebenen gemischten Trihaloide der Alkalimetalle chemische Verbindungen oder isomorphe Mischungen sind. Zu diesem Zwecke trugen Verfasser in eine Lösung von 10 g Rubidiumjodid in 6,6 ccm Wasser 8 g Brom ein und untersuchten drei Krystallfractionen. Dieselben enthielten 22,88 bis 22,99 Proc. Rb, 39,64 bis 41,28 Proc. Br und 35,94 bis 37,07 Proc. J. Da die Zusammensetzung constant blieb und nicht sehr von der theoretischen Zusammensetzung der Verbindung $RbBr_2J$ (22,95 Proc. Rb, 42,97 Proc. Br und 34,08 Proc. J) abwich, so glauben Verfasser, dafs in den Krystallen eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt. *Tr.*

Arthur W. Titherley[2]) hat seine[3]) Untersuchungen über die Einwirkung der Alkalimetalle auf Ammoniak fortgesetzt und *Rubidamid*, $RbNH_2$, dargestellt. Er fand, dafs metallisches Rubidium nicht so energisch wie Lithium, aber energischer als Kalium und Natrium auf Ammoniakgas einwirkt. Setzt man kleine Kügelchen von Rubidiummetall einem langsamen Strome von reinem Ammoniakgas aus, so beginnt die Bildung von Rubidamid schon in der Kälte, indem das Metall sich mit einer weifsen Kruste überzieht, welche dasselbe vor der weiteren Einwirkung des Gases schützt. Erhitzt man nun auf 200 bis 300°, so schmilzt das Rubidamid auf dem Metall zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche Rubidium gelöst enthält und wahrscheinlich die Zusammensetzung von Dirubidammonium, $Rb_2H_3N{-}NH_3Rb_2$, besitzt. Wird die dunkelblaue Flüssigkeit mit Ammoniakgas erhitzt; so entfärbt sie sich unter Bildung von Rubidamid. Beim Erkalten erstarrt das Rubidamid zu einer weifsen, krystallinischen, glänzenden Masse kleiner Blättchen, welche dem Kaliumamid gleichen, während das Lithamid in Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt des Rubidamids liegt bei 285 bis 287° und reiht sich das Rubidamid damit hinter das Kaliumamid an. Während das Natriumamid, $NaNH_3$, bei 155° und das Kaliumamid, KNH_2, bei 270 bis 272° schmelzen, schmilzt das Rubidamid, wie eben bemerkt, bei 285 bis 287°, und das Lithamid zwischen 280 und 300°. Im geschmolzenen Zustande bildet das Rubidamid, ebenso wie die anderen, eine grünlich braune, ölige Flüssigkeit, welche beim weiteren Erhitzen eine dunklere Färbung annimmt. Gegen 400°

[1]) Amer. Chem. J. 18, 847—849; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 155. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 469. — [3]) Daselbst 66, 504—519.

beginnt es als bräunliche Flüssigkeit überzudestilliren und wird der Dampf sehr schnell abgekühlt, so schlägt er sich als weifses Sublimat oder Pulver nieder. Glas wird in Berührung mit erhitztem Rubidamid von demselben angegriffen unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Rubidiumsilicat, doch ist hier die Einwirkung lange nicht so stark, wie bei Natrium- und Kaliumamid. Rubidamid ist eine äufserst leicht zerfliefsliche Verbindung; durch Wasser wird es heftig unter Bildung von Ammoniak und Rubidiumhydroxyd zersetzt. Von Alkohol wird es weniger heftig unter Bildung von Ammoniak und Rubidiumäthoxyd angegriffen. Auf organische Verbindungen wirkt Rubidamid in gleicher Weise wie die analogen Verbindungen ein. Zusammengesetzte organische Verbindungen werden sofort verkohlt, während organische Verbindungen von amid- oder schwach saurem Charakter den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Rubidium unter Ammoniakentwickelung gestatten. So entsteht beim Erwärmen von Rubidamid mit Acetoxim in Benzollösung nach der Gleichung: $RbNH_3 + (CH_3)_2C = NOH = NH_3 + (CH_3)_2C = NORb$ unter Ammoniakentwickelung *Rubidiumacetoxim*, welches ein feines, weifses Pulver darstellt. *Wt.*

F. Foerster[1]) beschrieb die *Herstellung des Thalliums mit Hülfe der Elektrolyse.* Als Ausgangsmaterial dient Flugstaub. Derselbe wird mit Wasser übergossen und durch Einblasen von Wasserdampf ausgekocht. Durch Eintragen von Kochsalz in die Lösung wird das Metall als Chlorür ausgefällt und darauf in das Sulfat übergeführt. Eine stark schwefelsaure Lösung des letzteren wird der Elektrolyse unterworfen. Als Kathode dient ein auf dem Boden des Elektrolysirgefäfses liegender, schwach eingefetteter Kupferring, über welchem der Arm eines centrisch angebrachten Rührwerkes sich dreht; dadurch wird ein Hinüberwachsen des sich ausscheidenden Metalls zur Anode verhindert. Als Anode dient ein unter dem Flüssigkeitsspiegel wagerecht angebrachtes Platinblech. Die Stromspannung beträgt 1,3 bis 3,5 Volt, die Kathodenstromdichte 1,3 bis 1,5 Amp. pro Quadratdecimeter. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Metall rasch gewaschen, abgeprefst und sogleich unter Cyankalium zusammen geschmolzen. *Wy.*

H. L. Wells und S. L. Penfield[2]) berichteten über *Thalliumtrijodid und seine Beziehungen zu den Alkalitrijodiden.* Aus Alkohol hinterbleibt Thalliumtrijodid in Form grofser, stark glänzender, schwarzer Krystalle, die dem rhombischen System angehören;

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 71—74. — [2]) Zeitschr. Kryst. [4/5] 26, 518.

$a:b:c = 0,6828:1:1,1217$; beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $g\{012\}$, $d\{011\}$, $e\{102\}$, $p\{111\}$; Habitus nach c verlängert, entweder dick tafelförmig 11 {100} oder säulenförmig durch gleiche Entwickelung von {100} und {010}. Die nahe Uebereinstimmung mit Rubidium- und Cäsiumtrijodid folgt aus den Axenverhältnissen:

RbJ_3 . . . . . $a:b:c = 0,658 \ :1:1,1234$
CsJ_3 . . . . . $a:b:c = 0,6824:1:1,1051$
TlJ_3 . . . . . $a:b:c = 0,6828:1:1,1217$

Dadurch bestätigt sich die schon früher von den Verfassern ausgesprochene Thatsache, dafs die Natur des Metallatoms in den Trihalogenverbindungen nur einen sehr geringen Einflufs auf das Axenverhältnifs ausübt. — Wegen der grofsen Uebereinstimmung der Thalliumoxydulsalze mit den entsprechenden Alkalisalzen kommen die Verfasser zu der Frage, ob *Thallium* nicht in die erste Gruppe des periodischen Systems einzureihen sei; allerdings müfste Thallium dann aus zwei Elementen bestehen, da sein Atomgewicht in der Mitte liegt zwischen den Werthen 170 resp. 220, an deren Stelle nach Mendelejeff zwei neue Metalle zu erwarten wären. Fractionirte Krystallisationen des Nitrates blieben jedoch in dieser Hinsicht resultatlos. *Sm.*

L. M. Dennis, Martha Doan und A. C. Gill. Einige neue Verbindungen des Thalliums [1]). — *Thallotrinitrid*, TlN_3, wird als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte, wenig freie N_3H enthaltende N_3K-Lösung zu einer Thalliumsulfatlösung giebt. Prismenwinkel von Thallotrinitrid $110:\overline{110} = 79^0\,50'$; daraus $\breve{a}:\bar{b}:\acute{c} = 0,8366:1:1,2407$. Stark doppelbrechend. Thalliumtrinitrid ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser und schmilzt in Kohlensäureatmosphäre bei 334°. An der Luft färbt es sich an der Oberfläche in Folge der Bildung von TlO braun, beim Erhitzen in N wird es leicht reducirt, im H-Strom unter Bildung von NH_3 und N. *Thallothallitrinitrid*, TlN_3TlN_9, erhält man, wenn man Thallihydroxyd in NH_3 löst und in einem mit Eis gekühlten Hempel'schen Exsiccator stehen läfst. Glänzende, gelbe Nadeln, wahrscheinlich triklin; Flächenwinkel 132, 132 und 96°, Doppelbrechung nicht sehr stark. Bei der Einwirkung von heifsem Wasser erhält man einen braunen Niederschlag von Thallihydroxyd, während aus dem Filtrate Jodkalium Thallojodid abscheidet. Es explodirt leicht beim Erwärmen oder durch Schlag und schwaches

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 970—977; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 16.

Reiben. *Thallotellurat*, Tl_2TeO_4, erhalten durch Lösen von Thallohydroxyd in H_2TeO_4. Weifser, flockiger Niederschlag. *Thalloplatincyanür*, $Tl_2Pt(CN)_4$. Die nach Schafarik erhaltene Cyanplatinosäure giebt beim Neutralisiren mit Thallohydroxyd farblose Platten von grofser Doppelbrechung. *Tr.*

Calcium, Strontium, Baryum.

J. H. Kastle. On the analogies in the composition of the salts of calcium, strontium and barium [1]). — Lanfsen [2]) macht darauf aufmerksam, dafs die Baryum- und Strontiumsalze im Krystallwassergehalt viel häufiger unter einander übereinstimmen, als mit den Calciumsalzen. Der Verfasser hat nun festgestellt, dafs für 141 Säuren der Krystallwassergehalt aller drei Salze bestimmt ist. Bei 28 davon fehlt jede Analogie der Salze, bei 34 sind die Salze aller drei Metalle völlig analog, bei 32 die Calcium- und Strontiumsalze, bei 25 die Calcium- und Baryumsalze, bei 30 die Baryum- und Strontiumsalze. 139 Säuren giebt es, deren Salze mit nur zweien der Metalle untersucht sind. Das Gesammtresultat ist, dafs die Annahme Lanfsen's, dafs die Strontiumsalze den Baryumsalzen näher stehen als den Calciumsalzen, irrig ist. *v. Lb.*

Tassilly. Étude thermique de quelques oxybromures [3]). — Es wurde die Lösungswärme einiger Oxybromüre und eines Oxychlorürs in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren bestimmt. — *Calciumoxybromür*, $CaBr_2$, $3CaO$, $3H_2O$, aus dem früher [4]) beschriebenen Salz mit $16H_2O$ durch Erhitzen auf 120° in einem Strom trockener Luft erhalten, giebt bei der Lösung in Bromwasserstoffsäure (6 HBr) 95,7 Cal. — *Strontiumoxybromür* [5]), $SrBr_2$, SrO, $9H_2O$, ergiebt mit verdünntem Bromwasserstoff (2 Mol.) 16,45 Cal. — *Strontiumoxybromür*, $SrBr_2$, SrO, $3H_2O$, aus dem obigen Salz bei 120° erhalten, giebt unter den gleichen Bedingungen 38,3 Cal. — *Baryumoxychlorür*, $BaCl_2$, BaO, $5H_2O$ [6]), giebt in verdünnter Salzsäure (2 Mol.) gelöst 18,5 Cal. — *Baryumoxybromür*, $BaBr_2$, BaO, $5H_2O$ [7]), giebt in verdünntem Bromwasserstoff (2 Mol.) 19,5 Cal., *Baryumoxybromür*, $BaBr_2$, BaO, $2H_2O$, 33,80 Cal. — Aus diesen Daten wurde die Bildungswärme der basischen Bromide und Chloride aus Halogenmetall, Metalloxyd und Wasser berechnet. *H. G.*

S. G. Rawson. Die quantitative und qualitative Trennung

[1]) Amer. Chem. J. 19, 281—290. — [2]) Ann. Chem. 103, 121. — [3]) Compt. rend. 122, 812. — [4]) Daselbst 119, 371. — [5]) Daselbst 120, 1338. — [6]) Ann. chim. phys. [6] 3, 74. — [7]) Compt. rend. 120, 1339.

von Baryum, Strontium und Calcium [1]). — Die bisherigen Methoden zur Trennung der drei Erdalkalien durch das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel leiden immer an dem Nachtheile, dafs die Strontiumverbindungen in den fraglichen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind. Verfasser hat nun gefunden, dafs sich Calciumnitrat einerseits und Baryum- und Strontiumnitrat andererseits durch die verschiedene Löslichkeit in starker Salpetersäure unterscheiden. Nur die Calciumverbindung ist darin und zwar leicht löslich, wogegen die beiden anderen Nitrate nicht in Lösung gehen. Dieses Verhalten wird so benutzt, dafs man die Carbonate in verdünnter Salpetersäure löst und die Nitrate zur Trockne bringt, dann wird conc. HNO_3, $d = 1,42$ bis 1,46 hinzugefügt und durch ein doppeltes Filter filtrirt und mit concentrirter Salpetersäure gewaschen. Der Kalk wird im Filtrat dann nach dem Eindampfen entweder als Sulfat oder nach der Oxalatmethode bestimmt. Die Nitrate von Baryum und Strontium werden in ammoniakalischem Wasser gelöst und das Baryum in essigsaurer Lösung als Chromat gefällt. Im Filtrat reducirt man die überschüssige Chromsäure, fällt das Chrom als Hydroxyd und bestimmt dann das Strontium als Sulfat. Das Verfahren liefert, wie angeführte Analysen von Gemischen zeigen, gute Resultate. Zur qualitativen Prüfung kann dieselbe Methode mit Erfolg verwendet werden. — Die Unlöslichkeit von Strontiumnitrat in concentrirter Salpetersäure kann auch dazu dienen, um das nie ganz reine Strotiumcarbonat des Handels zu reinigen. *Mr.*

Bullier. Zwei neue Oefenformen für die Calciumcarbidfabrikation [2]). — Die beiden Oefen, von denen der eine zur Entleerung unten geöffnet werden kann, der andere zum Dauerbetriebe und Abstechen des gebildeten Carbids eingerichtet ist, lassen sich ohne Abbildungen nicht in Kürze beschreiben. *Bs.*

J. T. Morehead und G. de Chalmot. Fabrikation von Calciumcarbid [3]). — Verfasser theilen aufser eigenen Untersuchungen eine Reihe von Erfahrungen mit, die von der Willson Aluminium Compagnie, die seit dem 1. Mai 1895 Calciumcarbid darstellt, gesammelt worden sind. Der Preis stellte sich pro Tonne auf 2500 Dollar. Die Firma vermag ein Calciumcarbid zu produciren, das pro amerikanisches Pfund 5,9 amerik. Cubikfufs Acetylen entwickelt, aus technischen Gründen stellt man aber gewöhnlich nur ein 5 Cubikfufs Gas lieferndes Product dar. Ein

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 113—115. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 13, 225. — [3]) Chem. Centr. 67, I, 1114—1115; Amer. Chem. Soc. J. 18, 311—331.

solches Erzeugnifs enthält aufser 87 Proc. CaC_2 noch etwa 10 Proc. CaO und 4 Proc. andere Verunreinigungen. Bei der Darstellung im Schmelzofen ist das Carbid von einer Hülle minderwerthigen Carbids umgeben, das nur 2 Cubikfufs Gas entwickelt und wieder in den Betrieb zurückwandert. Den Kohlenstoff liefert ein Koks von 7 Proc. Asche, ein höherer Gehalt an Asche giebt schlechte Producte. Besonderes Gewicht wird auf die Verwendung eines sehr reinen Aetzkalks von mindestens 95 Proc. CaO gelegt, wobei besonders auf die Abwesenheit von gröfseren Mengen MgO, die nur 0,5 Proc. betragen dürfen, zu sehen ist, da schon Moissan fand, dafs das Magnesium die Carbidbildung verhindert. Eine Stromquelle von 1700 Amp. und 100 Volt bei Entwickelung von 225 Pferdestärken giebt eine Ausbeute von 85 kg Carbid pro Stunde. Die Werthbestimmung wird von den Verfassern nur derart ausgeführt, dafs man das Gas durch einen Gasometer passiren läfst. Der Aetzkalk wird durch Titration, der Koks durch Lösen einer Probe in Salzsäure und Bestimmung des Rückstandes ermittelt. Da bei der Bildung ein Theil des CaO und noch mehr von dem Kohlenstoff sich durch Verflüchtigung der Reaction entzieht, ist die folgende Gleichung nur theoretisch: $CaO + 3C = CO + CaC_2$. Von den Kohlenstoffquellen fanden Verfasser, dafs Steinkohle zwar ein sehr reines Carbid liefert, aber zu theuer ist. Weichkohle liefert zu viel poröse Schlacke, Anthracit zu geringe Ausbeute. Die guten Resultate von Koks und Steinkohle führen Verfasser darauf zurück, dafs die poröse Beschaffenheit dieser Materialien die Verflüchtigung des Kohlenstoffs begünstigt, indem sie annehmen, dafs der Carbidbildung eine Verflüchtigung vorhergehen dürfte. *Mr.*

H. Le Chatelier[1]) veröffentlichte Untersuchungen *über die Verunreinigungen des käuflichen Calciumcarbids.* Nächst dem Calcium und Kohlenstoff sind Eisen und Silicium am reichlichsten vorhanden; von diesen das Eisen nur mit Silicium als *Eisensilicid*, $SiFe_2$. Das Silicium verbindet sich mit Kohlenstoff, wenn dieser im Ueberschufs vorhanden ist, und bildet *Kohlenstoffsilicium*, welches hexagonale, blau gefärbte Blättchen bildet; ist dagegen Calcium im Ueberschufs vorhanden, so wird *Calciumsilicid* als graue, metallglänzende Körner gebildet, die in der ganzen Masse zerstreut sind; gleichzeitig findet sich kein Kohlenstoffsilicium oder Graphit. Scheinbar existiren *zwei verschiedene Calciumsilicide*, von welchen das eine kaum durch Salpetersäure, aber leicht von Salzsäure angegriffen wird, während das andere von Salpetersäure und

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 793—794.

Essigsäure leicht angegriffen wird und mit Salzsäure ein weifses Pulver liefert. *Cr.*

E. Chuard. Ueber die Zersetzungsproducte des Calciumcarbids und über die Verwendung desselben gegen Phylloxera [1]. — Das rohe Acetylen enhält neben anderen Unreinheiten eine kleine Menge Ammoniak. Auf 100 Thle. Carbid findet man im Acetylen 0,039 bis 0,061 und in den Zersetzungsrückständen 0,210 bis 0,348 Ammoniak. Die Entwickelung des Ammoniaks dauert noch fort, nach dem Entweichen des Acetylens, wenn die rückständige Masse nur hinreichend feucht gehalten wird. Man kann in Folge dessen die Fabrikationsrückstände von Acetylen und Calciumcarbid als Düngemittel verwenden. Auch gegen Phylloxera hat Verfasser das Calciumcarbid gebraucht und hierzu hauptsächlich ein phosphorhaltiges Carbid vorgezogen. *Tr.*

H. N. Warren [2]) berichtete über *Calciumcarbid, ein neues Reductionsmittel.* Durch Erhitzen von Calciumcarbid mit überschüssigem Bleioxyd tritt Abscheidung von Blei unter Lichtphänomen und Bildung von Calciumoxyd ein; wenn Calciumcarbid im Ueberschufs angewandt wird, entstehen unter Kohlensäureentwickelung Calcium-Bleilegirungen von wechselnder Zusammensetzung, welche bei niedriger Temperatur als Blei schmelzen, spröde und klingend sind und langsam, aber vollständig durch Wasserdampf zersetzt werden, obwohl weniger energisch als die Legirungen von Blei mit Alkalimetallen. — Calciumlegirungen von Zinn, Kupfer und Eisen entstehen beim Erhitzen von den Oxyden dieser Metalle mit Calciumcarbid, diese Legirungen sind spröde. Ebenfalls reducirt das Carbid die Oxyde von Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram, indem Calciumlegirungen gebildet werden. (Vgl. dagegen Moissan, dieser JB., S. 653.) *Cr.*

H. Décluy. Die Theorie des Kalkofens [3]. — Das theoretische Profil eines in normalem Betrieb mit Koks und Kalkstein beschickten Ofens besteht aus den Zonen: Regulirungszone, Vorwärmungs- und Verdampfungszone, Zersetzungszone und Abkühlungszone. Die festen Körper bewegen sich sehr langsam nach unten, der Gasstrom schnell nach oben. Die zu unterst befindliche Abkühlungszone hat breites, kurzes, kegelförmiges, dann cylindrisches Profil. Die folgende Zersetzungszone ist eingeschnürt,

[1]) Compt. rend. **124**, 1247—1248. — [2]) Chem. News **75**, 2. — [3]) Chem. Centr. **68**, I, 208—209; Sucrerie Belge **25**, 55; Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **96**, 853—865.

um die Temperatur zu erhöhen, die Wärme zu concentriren. Die Vorwärmungs- und Verdampfungszone wird durch die Gase der Zersetzungszone geheizt. Die Regulirungszone hat breites, kurzes Profil. Die Wärme der Gase soll auch zur weiteren Vorwärmung von Material dienen, das auf zahlreichen Rosten ausgebreitet ist. Die Koksstücke sollen 0,05 bis 0,06 m Durchmesser, die Kalksteine $^1/_8$ bis $^1/_4$ cbm Gröfse haben, bei gröfseren Kalkstücken erhält man leicht ungaren Kalk. *Mr.*

W. Lenz. Ueber die Entzündlichkeit leicht brennbarer Stoffe durch Löschen von Kalk [1]. — Auf Grund besonderer Versuche stellt Verfasser fest, dafs die beim Löschen von Aetzkalk frei werdende Wärme im Stande ist, Stroh und andere leicht entzündliche Stoffe in Feuer zu setzen. *Mr.*

A. Herzfeld. Zur Kenntnifs des Aetzkalkes sowie einiger seiner Verbindungen [2]. — Verfasser hat, von Versuchen ausgehend, welche die Ursachen des Todtbrennens des Kalkes behandeln, seine Versuche aus verschiedenen Gründen erheblich erweitert. Von dem in elf Abtheilungen gegliederten Material wird in der ersten Abhandlung die Atomgewichtsbestimmung des Calciums behandelt. Auf die Literaturangaben folgt der experimentelle Theil, der in die Darstellung des chemisch reinen kohlensauren Kalkes und in die quantitative Ueberführung des Calciumcarbonats in Aetzkalk zerfällt. In der zweiten Abhandlung befafst sich Herzfeld mit der Frage, ob basisch kohlensaure Kalkverbindungen überhaupt existiren. Man ist nämlich bis in neuere Zeit meist der Ansicht gewesen, dafs das Todtbrennen des Kalkes häufig nicht die Folge einer zu hohen, sondern die einer zu niederen Temperatur im Kalkofen sei und dafs bei dieser niederen Temperatur basische Verbindungen von kohlensaurem Kalk und Calciumoxyd entstehen, die sich mit Wasser gar nicht oder doch ohne Zerfall des Materials und ohne Entwickelung von Wärme ablöschen. Um die Frage nach der Existenz solcher basischer Verbindungen zu entscheiden, hat Verfasser zunächst die Ablöschtemperatur eines und desselben gebrannten Marmors bei verschieden starkem Brennen, sowie die aus dem Kohlensäureverluste und calorimetrisch berechnete Menge Calciumoxyd in freiem Zustande festgestellt. Ferner wurden die calorimetrischen Eigenschaften der mechanisch getrennten Theile des unvollständig gebrannten

---

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. **3**, 82—83. — [2] Chem. Centr. **68**, II, 828, 829, 932, 1097—1098; Ref.: Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **97**, 597—604, 747—754, 817—831, 881—920.

Marmors ermittelt. Aus beiden Versuchsreihen ergab sich kein Beweis für die Bildung eines basisch kohlensauren Kalkes beim Brennen, doch blieb die Möglichkeit hierdurch nicht ausgeschlossen, daſs derartige basische Verbindungen beim Ablöschen des unvollständig gebrannten Marmors mit Wasser resultiren könnten. Versuche, die Verfasser weiterhin anstellte, eine Verbindung $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ darzustellen, verliefen gleichfalls negativ, so daſs Verfasser ein Todtbrennen der Kalksteine bei niederer Temperatur nicht im Allgemeinen für möglich hält. Nur sehr schlechte, in Deutschland nur ausnahmsweise vorkommende SiO_2 sowie Al_2O_3 enthaltende Kalksteine könnten in Folge ungenügenden Brennens hydraulische Producte liefern. Dieselben würden bei mangelndem Rühren im Löschgefäſs zu hydraulischen Cementen erstarren können, im Sinne der Zuckerfabrikation also als todt gelten. Die dritte Abhandlung umfaſst Untersuchungen über das Vorhandensein eines krystallwasserhaltigen Kalkhydrates. Zu diesem Zwecke wurde gebrannter Marmor in überschüssigem Wasser gelöscht, die Emulsion in einer gut verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln acht Tage aufbewahrt, nach dieser Zeit abfiltrirt und der Niederschlag in einem Tuch durch Abpressen mit einem schlieſslich bis zu 250 Atm. gesteigerten Druck möglichst von der Flüssigkeit getrennt. Die Entwässerungen eines solchen Productes gaben 35,33 und 34,91 Proc. Wasserverlust, während ein Hydrat $Ca(OH)_2 + H_2O$ 39,13 Proc. Wasser enthält. Ein ähnlich wie oben dargestelltes Hydrat, das nur zwischen Flieſspapier abgepreſst wurde, verlor beim Glühen 43,35 und 42,92 Proc. Wasser, beim Stehen im Exsiccator 28,33 Proc. Wasser. Hiernach hält Verfasser die Existenz eines wasserhaltigen Hydrats für wahrscheinlich. In der vierten Abhandlung sind Versuche zur Aufstellung einer Löslichkeitstabelle für Kalkhydrat in Wasser angeführt. Es wurden untersättigte und übersättigte Kalkhydratlösungen verwendet, der angewandte Kalk wurde aus oxalsaurem Kalk durch Glühen dargestellt, alsdann in Kalkhydrat verwandelt und dann nochmals geglüht. Die untersättigten Lösungen wurden dargestellt, indem zum Kalk kochendes Wasser gegeben und auf die Versuchstemperatur abgekühlt wurde, die übersättigten, indem eine kalt gesättigte Lösung auf die Versuchstemperatur angewärmt wurde. Im Filtrat wurde der Kalk titrimetrisch mit Phenolphtaleïn als Indicator ermittelt. Ein Theil CaO braucht bei 15° 776 Theile Wasser, bei 20° 813, bei 25° 848, bei 30° 885, bei 35° 924, bei 40° 962, bei 45° 1004, bei 50° 1044, bei 55° 1108, bei 60° 1158, bei 65° 1244, bei 70° 1330, bei 75° 1410, bei 80° 1452. Die fünfte Abhandlung enthält

Brennversuche mit reinem kohlensaurem Kalk. 76 Proben wurden bei 1040° C. in einer Stunde völlig gebrannt; bei mehrstündigem Brennen erfolgte die Austreibung der Kohlensäure bei 900 bis 950°. Bei Brennversuchen im Kohlensäurestrom wurde Marmor in einer in einem Muffelofen liegenden Porcellanretorte erhitzt. Bei 900° trat noch keine Zersetzung des Marmors ein, bei 1030° war er völlig gebrannt, nachdem eine Stunde CO_2 durch den Apparat gegangen war. Weitere Versuche behandeln das Brennen von Kalkhydrat, welches durch Ablöschen von gebranntem Marmor und Trocknen bei 110° im Vacuum dargestellt war. Das Anfangsstadium der deutlichen Zersetzung des Kalkhydrates liegt bei 470 bis 500°. Um die Maximaltemperatur, die sich beim Ablöschen von CaO mit Wasser erreichen läſst, zu bestimmen, muſste der indirecte Weg eingeschlagen werden. Auf calorimetrischem Wege ergab sich, daſs bei der Bildung von 1 g Kalkhydrat 151 Wärmeeinheiten frei werden, woraus sich die höchste Ablöschungstemperatur zu 468° C. berechnet. Um den Einfluſs starken Brennens auf die Löschfähigkeit zu constatiren, wurden kleine cylindrische Stücke von CaO (aus oxalsaurem Kalk dargestellt) acht Stunden auf 1600 bis 1650° erhitzt. Diese sehr festen Stücke von porcellanartiger Oberfläche löschen sich mit heiſsem Wasser nur sehr langsam, in kaltem Wasser erst nach acht Tage langem Liegen, während der reine Aetzkalk, aus dem das Product dargestellt war, sofort ablöschte. Die sechste Abhandlung handelt von dem Einfluſs des Wasserdampfes auf den Brennproceſs, das Brennen von Kalkhydrat im Wasserdampf. Verfasser beschreibt einen eigens construirten Ofen, mittelst dessen er Versuche mit stark überhitztem Wasserdampf ausführte. Streicht überhitzter Wasserdampf über das Material, so erfolgt nach diesen Versuchen das vollständige Brennen von Kalk schon ca. 200° niedriger als an der Luft. Bei unreinem Nettlinger Kalkstein hatte der Wasserdampf einen ungünstigen Einfluſs auf den Verlauf des Brennprocesses. In der siebenten Abhandlung sind Versuche angeführt, die das Verhalten von kohlensaurem Baryt, Strontian und Alkalicarbonaten gegen Wasserdampf zum Gegenstand haben. Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs der günstige Einfluſs von Wasserdampf bezüglich der Bildung von Oxyden aus den Carbonaten sich nicht nur auf Calciumcarbonat beschränkt und daſs der Wasserdampf bei ca. 800° die Kohlensäure aus allen ihren Verbindungen auszutreiben vermag. Die achte Abhandlung bespricht das Verhalten von Calciumoxyd gegen Kohlensäure, sowie das Brennen von Kalk im Kohlensäurestrom. Die hierzu gehörigen

Untersuchungen sind schon oben (S. 766) eingehend besprochen worden. In der neunten Abhandlung ist der Einfluſs von Kohle, Koks und Sägemehl auf den Brennproceſs des kohlensauren Kalks beschrieben. Mischungen von präcipitirtem kohlensaurem Kalk mit Kokspulver, sowie mit Sägemehl in verschiedenen Procentsätzen werden nach dem Pressen im Muffelofen gebrannt. Der Kokszuschlag ist hiernach ohne Einfluſs auf die Brenntemperatur, der Sägemehlzusatz von einem anscheinend geringen Einfluſs. Die zehnte Abhandlung enthält Versuche über wechselnde Ablöschtemperaturen von reinem, gebranntem, kohlensaurem Kalk, und sind dieselben in einer der obigen Abhandlungen schon angegeben. Die elfte Abhandlung besteht aus Versuchen zur Ermittelung der Ursachen des Todtbrennens des Kalks. Nach einer Literaturübersicht folgen in dem synthetisch experimentellen Theile Brennversuche, die mit Mischungen von reinem Kalk mit jedem einzelnen der bei den Kalksteinen vorkommenden Beimengungen in wechselndem Verhältniſs ausgeführt sind. Die Ablöschtemperatur wurde mit einem besonderen Calorimeter ermittelt und die chemischen, physikalischen sowie hydraulischen Eigenschaften näher studirt. Die Resultate sind in sechs Tabellen zusammengefaſst. Hiernach ist es besonders die Kieselsäure, welche die Güte des gebrannten Materials beeinfluſst. 6,27 Proc. SiO_2 kömmen schon in zwei Stunden das Todtbrennen des Kalkes bedingen. Al_2O_3, Fe, Mn treten mit CaO in keine Reaction, sie beanspruchen nur SiO_2. Fe in Verbindung mit Al und SiO_2 begünstigt das Aufschlieſsen der Al_2O_3 und macht diese dann gegen CaO reactionsfähiger. Bei Gegenwart von Fe gewinnt also das Al_2O_3 einen Einfluſs auf das Todtbrennen. Gehalt an Schwefel im Brennmaterial ist immer schädlich auf die Ablöschung wegen der Gypsbildung; Alkalien wirken durch Aufschlieſsen der Beimengungen. Die Gröſse der Wirkung der genannten Beimengungen ist eine Function der Brenndauer, der Brenntemperatur, sowie der Structur der Kalksteine. Zum Schluſs werden die Resultate des Brennens von 68 in deutschen Zuckerfabriken benutzten, analysirten Kalksteinen bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Daraus ergiebt sich, daſs 900° für das Brennen unserer Kalksteine zu niedrig ist, 1030° aber in allen Fällen hinreicht. *Tr.*

G. L. Cabot. Ueber die Löslichkeit von Kalk in Gegenwart von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei verschiedenen Temperaturen [1]). — In den Lösungen der beiden Alkalichloride ist Kalk

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 417—419.

löslicher als in reinem Wasser, solange der Salzgehalt etwa ein Fünftel der möglichen Maximalconcentration nicht übersteigt. In concentrirteren Salzlösungen nimmt die Löslichkeit des Kalkes mit wachsendem Salzgehalte wieder ab und ist in der gesättigten Lösung schliefslich kleiner als im reinen Wasser. In allen Fällen wird die Löslichkeit durch Gegenwart von Chlornatrium mehr erhöht als durch Chlorkalium. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Kalkes in allen Fällen ab, d. h. sowohl im reinen Wasser wie auch in beliebig concentrirten Salzlösungen. *R.*

K. J. Sundstrom. Practical hints in limestone analysis [1]. — Zur Bestimmung des Calcium- und Magnesiumcarbonats im Kalkstein löst man 1 g der Probe in titrirter Salzsäure und titrirt den Ueberschufs derselben nach Verjagung der Kohlensäure mit Natronlauge und Methylorange als Indicator zurück. In einer anderen Probe bestimmt man Kieselsäure, Eisen und Thonerde, sowie Kalk nach den üblichen Methoden. Der Kalkgehalt ergiebt die für seine Auflösung erforderliche Menge von Salzsäure, aus deren Differenz gegen den Gesammtverbrauch an Säure man leicht die Menge des Magnesiumcarbonats berechnen kann. *Mt.*

M. Adler. Beiträge zur Kenntnifs des gefällten kohlensauren Kalkes [2]. — Der gefällte kohlensaure Kalk besitzt, trotzdem er äufserlich einem amorphen Pulver gleicht, doch einen ausgeprägten mikrokrystallinischen Charakter und ist insofern mit der in der Natur vorkommenden Aragonitform identisch, die sich durch ihre rhombische Krystallform scharf von der rhomboëdrischen Calcitform unterscheidet. Verfasser hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, die Folgendes ergaben: I. Verdünnte Lösungen von kohlensaurem Ammon (65 g auf 1 Liter) und Chlorcalcium (220 g im Liter) geben kohlensauren Kalk, der ausschliefslich aus rhomboëdrischem Calcit besteht, wenn man zu der auf 55° erwärmten ammoniakalischen Lösung die kochende Chlorcalciumlösung langsam fliefsen läfst und dann die Temperatur auf 71° erhöht. II. Bringt man eine Lösung von kohlensaurem Ammon (53 g in 1 Liter) und eine Chlorcalciumlösung (110 g in 1 Liter) bei 20° zusammen, so sind unmittelbar nach der Fällung Rhomboëder nicht zu bemerken, doch waren die Aragonitkrystalle bereits ansehnlich grofs und gingen nach kurzer Zeit in die Calcitform über. III. Ferner wurde eine Lösung von kohlensaurem Ammon

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 520. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 431—434.

(150 g in 1 Liter) bei Temperaturen von 10 bis 32° in die kalte oder heiſse Chlorcalciumlösung (220 g in 1 Liter) unter gutem Umrühren eingetragen. Es resultirte eine gallertartige Masse, die nach einiger Zeit dünnflüssig wurde. Die Umsetzung ist fertig, wenn der kohlensaure Kalk in der Flüssigkeit gleichmäſsig suspendirt ist. Der Niederschlag besteht aus winzigen Aragonitrhomben, die nach dem Trocknen ein sehr weiches und leichtes Product (Perlkalk) ergaben. IV. Als dieselben Mengen wie beim letzten Versuche angewandt wurden, die Chlorcalciumlösung aber zur Lösung von kohlensaurem Ammon gegeben wurde, entstand eine groſse Menge von rhomboëdrischen Calcitkrystallen. V. Als dieselben Mengenverhältnisse wie bei Versuch I. angewandt wurden, nur mit dem Unterschiede, daſs die Chlorcalciumlösung Gypswasser enthielt, entstand beim gleichmäſsigen Zusammenflieſsen der beiden Lösungen in der Kälte Aragonit, der beim viertägigen Verweilen in der Salmiaklösung seine ursprüngliche Form behielt. Wurde unmittelbar nach der Fällung zur Abstumpfung des freien Ammoniaks Kohlensäure eingeleitet, so ging der Aragonit schon nach wenigen Stunden in Calcit über. *Tr.*

A. de Schulten. Reproduction artificielle de la pirssonite. Reproduction artificielle simultanée de la northupite, de la gaylussite et de la pirssonite [1]. — Pirssonit und Gaylussit kommen beide, nur durch das Krystallwasser verschieden, in dem californischen Boraxsee natürlich vor. Der Verfasser fügt nun zu einer überschüssigen Chlorcalciumlösung mittlerer Concentration eine heiſs gesättigte Sodalösung zu. Es entsteht ein sehr fein krystallinischer Niederschlag, aus dem sich nach zwölfstündigem Digeriren auf dem Wasserbade glänzende, klare Pirssonitkrystalle entwickeln. Sie werden rasch nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Nach der Analyse hat die Substanz die Formel $CaCO_3 . Na_2CO_3 + 2H_2O$. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft, auch bei 100° verändern sie sich nicht. Bei 130° verlieren sie die Hauptmenge des Wassers. Durch Wasser werden sie bei längerer Berührung in Natriumcarbonat und Calciumcarbonat zersetzt. Sie schmelzen bei Rothgluth. Das specifische Gewicht ist 2,349 bei 15°, während das natürliche Mineral 2,352 zeigt. Die Krystalle sind orthorhombisch, Tafeln nach (010), doch waren sie nicht hemimorph, wie die natürlichen. Um die Entstehungsweise des Pirssonit in der Natur nachzuahmen, digerirte der Verfasser 150 g Kochsalz,

[1]) Compt. rend. 123, 1023—1025.

50 g Soda, 500 ccm Wasser und 6 g wasserfreies Chlorcalcium gelöst in 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade mit 10 g Magnesiumchlorid in 25 ccm Wasser gelöst, und erhielt erst Noothupit und Gaylussit und zuletzt Pirssonit. *v. Lb.*

O. Grofse. Ueber die Zusammensetzung und Ursache der Schornsteinniederschläge aus Glasfabriken [1]). — Verfasser hat die Schornsteinniederschläge aus vier Fabriken untersucht. Bei einer Probe aus dem heifsesten Theil des Schornsteines bestand der Niederschlag aus 96 Proc. SiO_2, bei einer anderen aus derselben Fabrik, aber von einer Stelle tieferer Temperatur, wurden viel Sulfate und Eisenoxyd und nur ca. 10 Proc. SiO_2 gefunden. Diesen Resultaten standen die aus drei anderen Fabriken gegenüber; diese zeigten sämmtlich 13 bis 15 Proc. $CuAs_2O_6$, beträchtliche Mengen von Bleisulfat und Spuren von Chlor. Das Vorkommen des letzteren führt Verfasser zur Aufstellung folgender Bildungsweise: Chloridhaltige Materialien (NaCl) wirken auf das Kalksilicat, z. B: $CaO(SiO_2) + 2NaCl = Na_2O(SiO_2) + CaCl_2$. $CaCl_2$ ist bis zu 30 Proc. vor dem Gebläse flüchtig, sublimirt also mit Leichtigkeit im Ofen, durch die später entweichende SO_2 werden die Chloride ($CaCl_2$, $CuCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_3$) in Sulfate umgesetzt. Diese werden durch höhere Temperatur theilweise zersetzt, während die Basen von Arsensäure gebunden werden. Das Chlor entweicht als Salzsäure. Diese schädliche Sublimation der Chloride sollte zur Verwendung chlorfreier Materialien führen. *Mr.*

H. Hemmes. Mikrochemische Methode zur Untersuchung von Glas [2]). — Verfasser stellt auf Grund der von Behrens angegebenen Methode ein Schema auf zum Nachweise von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Aluminium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Blei, Kupfer und Bor. *Hf.*

L. Grenet. Experimentaluntersuchungen über Gläser [3]). — Durch Zusatz von Borsäure zu einem Glase wird bis zu einer bestimmten Concentration die Wärmeausdehnung verringert, steigt jedoch dann der Borsäuregehalt weiter, so tritt eine rapide Zunahme dieses Coëfficienten ein. Gleiche Wirkung wie die Borsäure haben Bleioxyd, Kalk, Mangan und Thonerde. Ein Zusatz von Kali, Natron, Lithion, phosphorsaurem Kalk, Fluorcalcium und Kryolith bedingt für alle Concentrationen eine Zunahme. Bis zu einer Maximalgrenze setzen Bleioxyd, Thonerde, Zinkoxyd, Eisenoxyd und die Farboxyde den Ausdehnungscoëfficienten herab. *Mr.*

---

[1]) Chem. Ind. 20, 430—434. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 6, 369—384. — [3]) Chem. News 76, 101—102.

Léon Lemal. Versuche über die Färbung von Gläsern durch directes Eindringen von Metallen oder Metallsalzen[1]). — Das sonst allgemein angewandte Verfahren, um Gläser zu färben, besteht darin, dafs man ein Glas mit dem färbenden Metalloxyd zusammenschmilzt. Verfasser hat nun versucht, Glas direct zu färben und Muster darauf zu erzeugen, indem er Metalle oder färbende Oxyde in das Glas eindringen liefs nach Verfahren, die der Cementation analog sind. Bringt man z. B. auf ein Glas ein Silbersalz und erhöht die Temperatur auf 500° bis 550°, läfst dann das Glas abkühlen und entfernt das überschüssige Salz durch Waschen, so ist das Glas gelb gefärbt. Die gelbe Nuance kann variiren von strohgelb bis orangeroth, je nach der Zusammensetzung des Glases. Die Menge des zum Färben angewandten Silbersalzes kann sehr gering sein, es ist die Färbung für ein und dieselbe Erhitzungszeit proportional der Menge des mit dem Glase in Berührung gebrachten Silbersalzes. Es läfst sich so auch ein photographisches Cliché auf Collodium mit seinen Schwärzen und Halbtönen unter den obigen Bedingungen auf das Glas übertragen in gelber Färbung. Das Eindringen der Färbung ist um so tiefer, je länger die Temperatur innegehalten wird. So gefärbte Gläser zeigen Dichroismus, im durchfallenden Licht immer gelb, zeigen sie durch Reflexion gelblichgrüne bis blauviolette Fluorescenz. Den Dichroismus erhält man sicher, wenn man dem Silbersalz einige Partikel Kupferpulver zugiebt, das aus einer Lösung von Sulfat mit Zink reducirt ist. Wird ein photographisches Cliché auf einer mit Kupferoxydul roth gefärbten Glasplatte erzeugt, so verschwindet das Bild nach der Behandlung im Feuer. Im durchfallenden Lichte ist das Bild unsichtbar, durch Reflexion wird das dichroitische Bild aber sichtbar. Verfasser zeigt ferner, dafs die meisten in der Masse gefärbten Gläser sich wie die weifsen Gläser durchdringen lassen, ausgenommen die durch Manganoxydul rosa gefärbten Gläser. Gold, Kupfer und Eisen geben analoge Resultate. Im Anschlufs an diese Arbeit theilt Armand Gautier mit, dafs er mit Hélier das Eindringen von Silber beim Erhitzen auf 450° im Glase gleichfalls beobachtet habe. *Tr.*

José Rodriguez Mourelo. Ueber die Gewinnung von Schwefelstrontium mittelst Schwefelwasserstoff und Strontian oder Strontiumcarbonat[2]). — Verfasser erhielt, indem er über Strontian bezw. Strontiumcarbonat in der Hitze Schwefelwasserstoff leitete, Schwefelstrontium. Das Erhitzen erfolgt, so lange noch Wasser

[1]) Compt. rend. 124, 1097—1099. — [2]) Daselbst 125, 775—777.

abgespalten wird, dann wechselt man den Schwefelwasserstoffstrom mit einem Wasserstoffstrom aus und läfst erkalten. Das so gewonnene Strontiumsulfid bildet eine weifse, granulirte Masse, die durch feuchte Luft angegriffen wird und nicht phosphorescirt. Einflufs auf die Bildung des Strontiumsulfids hat die Temperatur, ebenso ändert sich die Beschaffenheit des Productes, je nachdem Strontian oder Strontiumcarbonat als Ausgangsmaterial verwendet wird. Bleibt bei der Bildung des Strontiumsulfids das letztere mit dem nebenbei gebildeten Wasser in Berührung, so kann auch eine Rückzersetzung gemäfs der Gleichung ($H_2O + SrS = H_2S + SrO$) erfolgen. Der Darstellungsprocefs des Strontiumsulfids scheint insofern noch complicirter abzulaufen, als Strontiumsulfhydrat, Strontiumhydroxyd und vielleicht auch Polysulfide entstehen. So wird beispielsweise ein 22 Proc. Strontiumhydroxyd enthaltendes Product gewonnen, wenn man das bei dem Processe abgespaltene Wasser mit dem Reactionsproducte im Inneren des Erhitzungsrohres in Berührung läfst. Für die Darstellung des Strontiumsulfids empfiehlt sich die Anwendung von Strontiumcarbonat, da die abgespaltene Kohlensäure die Austreibung des Wassers besorgt. *Tr.*

José Rodriguez Mourelo. Untersuchungen über Strontiumsulfid, sowie eine Methode, dasselbe stark phosphorescirend zu erhalten [1]). — Verfasser empfiehlt auf Grund seiner Versuche, die er im Anschlufs an die Arbeiten von Verneuil (JB. f. 1886, S. 396; f. 1887, S. 353) ausgeführt hat, als beste Methode zur Gewinnung von grofsartig phosphorescirendem Strontiumsulfid die nachstehend verzeichnete: 285 g Strotiumcarbonat (unreine Handelswaare), 62 g Schwefelblüthe, 4 g krystallisirtes Natriumcarbonat, 2,5 g Chlornatrium und 0,4 g Wismuthsubnitrat werden gut gepulvert und gemischt. Die Mischung wird dann in einen irdenen Tiegel gedrückt und mit einer 2 cm dicken Schicht groben Stärkepulvers bedeckt. Nach fünfstündigem Erhitzen des Tiegels im Koksfeuer bis zur Rothgluth läfst man während zehn bis zwölf Stunden den Tiegel allmählich erkalten und erhält dann eine fast weifse, granulirte, zerreibliche Masse, deren Phosphorescenz schon durch die geringste Belichtung hervorgerufen wird. Alle die verschiedenen Proben, die Verfasser bei seiner Versuchsreihe erhielt, verlieren, wie dies auch schon Verneuil beobachtet hat, ihre Phosphorescenz, wenn sie pulverisirt werden, erhalten sie aber wieder, wenn man sie mit Stärke gemischt fünf Stunden lang zur starken Rothgluth erhitzt. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **124**, 1024—1026.

José Rodriguez Mourelo. Die Phosphorescenz des Schwefelstrontiums [1]). — Baryum-, Strontium- und Calciumsulfid in reinem Zustande sind, selbst wenn sie lange in directem Sonnenlichte belichtet sind, nicht phosphorescirend, ebenso nicht die Polysulfide. Phosphorescirend allein sind die Monosulfide von der Formel MS (wobei M ein Erdalkalimetall bedeutet), vorausgesetzt, dafs diese Sulfide Alkalicarbonat oder -chlorid in sehr geringer Menge und aufserdem Wismuthsubnitrat enthalten. Aus weiteren Versuchen, die Verfasser ausgeführt hat, geht hervor, dafs aufser den Beimengungen auch noch ein Oxydationsprincip, sowie eine besondere Structur nöthig ist, um dem Strontiumsulfid die Fähigkeit der Phosphorescenz zu geben. Das vom Verfasser dargestellte Strontiumsulfid ist eine feste Masse und widersteht der Oxydation. Befeuchtet man es und setzt es der Luft aus, so tritt nur langsam der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf; auch erfolgt die Einwirkung von Säuren auf dieses Sulfid weniger rasch, als man vermuthen sollte. *Tr.*

José Rodriguez Mourelo. Die Farbe der Phosphorescenz des Schwefelstrontiums [2]). — Verfasser weist darauf hin, dafs sich je nach der Darstellungsmethode des Strontiumsulfids wohl die Intensität, nie aber die Farbe (grünblau) der Phosphorescenz ändern läfst, was um so auffallender ist, als phosphorescirendes Schwefelcalcium je nach den Darstellungsbedingungen seine Farbe bei der Phosphorescenz ändern kann. Aus seinen Versuchen ergiebt sich weiter, dafs die schönste Phosphorescenz ein Sulfid zeigt, das kohlensaures Strontium, kohlensaures Natrium, Chlornatrium und Wismuthsubnitrat enthält. Weniger phosphorescirend sind Sulfide, die durch Reduction des Sulfats mit Lampenrufs gewonnen sind. Die Temperatur, bei der sich die Sulfide bilden, hat, wie es scheint, keinen Einflufs auf die Phosphorescenz, denn die am meisten phosphorescirenden Sulfide sind nicht diejenigen, deren Gewinnung die meiste Hitze erfordert, noch die längste Einwirkung des Feuers. Die Stärke der grünen Färbung ist von dem Verfahren und den Substanzen, die die Reinheit der angewendeten Substanzen verändern, abhängig. *Tr.*

J. R. Mourelo. Ueber die Beständigkeit der phosphorescirenden Strontiumsulfide [3]). — Um die Einwirkung der Luft auf phosphorescirende Strontiumsulfide, deren Darstellung nach schon beschriebenen Methoden (Dieser JB., S. 772) geschah, zu

---

[1]) Compt. rend. 124, 1237—1238. — [2]) Daselbst, S. 1521—1523. — [3]) Daselbst 125, 462—464.

prüfen, hat Verfasser Proben von je 5 g in einem beiderseits offenen Rohre von 50 cm Länge und 3 cm innerem Durchmesser bei 45° während drei Stunden den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs bei allen fünf Proben von Strontiumsulfid, wenn sie der Luft und der Sonne bei einer Temperatur von 45° ausgesetzt waren, mehr oder weniger in einer grösseren oder geringeren Zeit eine Zersetzung eintrat; es entstand Schwefelwasserstoffgas, während eine Oxydation gleichzeitig stattfand. Hinsichtlich der Unreinheiten der Sulfide, besonders wenn sie alkalisch und somit wichtig für die Phosphorescenz sind, sei erwähnt, dafs sie dem Sulfid eine gewisse Beständigkeit und einen gewissen Widerstand bei der Oxydation verleihen. Die phosphorescirenden Monosulfide sind wenig beständig, ebenso auch die Alkali- und Erdalkalisulfide, sie zeigen grofse Neigung, Polysulfide neben Sulfaten zu bilden. *Tr.*

J. Wolfmann. Studium über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Strontiumsalze, besonders des Strontiumsulfats [1]. — Es wird zunächst vom Verfasser die Löslichkeit des Strontiumsulfats in Wasser, über die in der Literatur nur spärliche Angaben vorliegen, geprüft, im Anschlufs hieran die Löslichkeit des Sulfats in den Chloriden und Nitraten der Alkalien und der Erdalkalien, sowie den Salzen starker organischer Säuren mit alkalischer Basis. Das Strontiumsulfat wurde in frisch gefälltem Zustande verwendet; vor jeder Lösung wurde es mit Wasser angerührt, aufserdem in dem Lösungswasser pro Liter der Rückstand bestimmt, um später in Abzug gebracht werden zu können. Um die Löslichkeitsverhältnisse bei Temperaturen über 100° unter höherem Drucke bestimmen zu können, diente ein auf 6 Atm. geprüfter Dampfkessel, welcher an seiner Innenseite völlig blank war. Der 15 cbm fassende Kessel wurde mit absolut reinem Condenswasser gespeist und auf 0,5 Atm. Ueberdruck gebracht. Nach wenigen Minuten wurden in den Kessel 5000 g Strontiumsulfat gegeben und der Gehalt an Strontiumsulfat von erreichter zu erreichter Atmosphäre nach vorheriger Filtration bestimmt. Bei höheren Drucken schien Abspaltung von Schwefelstrontium aus dem Sulfat einzutreten. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse, sowie über die Lösungsfähigkeit der oben genannten Salze sind in der Arbeit Tabellen, sowie graphische Darstellungen durch Curven enthalten. *Tr.*

---

[1]) Chem. Centr. **68**, I, 632; Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **25**, 986—996.

J. Wolfmann. Ein Strontiumdoppelsalz [1] (?). — Verfasser hat einen krystallisirten Ansatz im Schlempekörper untersucht und die Löslichkeit des Strontiumsulfats in Kalisalzen geprüft, um vielleicht hierin eine Erklärung für die Bildung der gebildeten Doppelverbindung zu finden. Die Analysen des krystallinischen Doppelsalzes ergaben im Mittel: 56,836 Proc. $SrSO_4$, 3,539 Proc. $CaSO_4$, 34,232 Proc. K_2SO_4, 3,687 Proc. Na_2SO_4, 1,130 Proc. K_2CO_3 und das spec. Gew. 2,53791. Von den Beimengungen abgerechnet, würde sich für das Doppelsalz die Formel $6SrSO_4 + 4K_2SO_4$ ergeben. Verfasser schliefst jedoch aus den verschiedenen Bestimmungen des specifischen Gewichtes, dafs es sich hier scheinbar nur um Mischkrystalle handelt. Nach dem Brögger-schen Satze über specifisches Gewicht der Doppelsalze würde sich für das vorliegende Salz das spec. Gew. 2,89096 berechnen, während durch Rechnung aus der Tschermak'schen Formel für Mischkrystalle das spec. Gew. 2,6828 sich ergiebt. Die Bildung der untersuchten Mischkrystalle erfolgte aus einer Schlempe vom spec. Gew. 1,1 bis 1,2 unter einem Ueberdruck, bei dem die Flüssigkeit bei 115 bis 120° siedet. *Tr.*

A. Dupré. Note on a possible source of danger of fire during the transport of barium peroxide [2]). — Baryumsuperoxyd explodirt nicht, wenn es mit organischer Substanz vermischt angefeuchtet wird. Wenn es aber zwischen Holzstücke einem starken Schlage oder nur mäfsiger Reibung ausgesetzt ist, bewirkt es Entflammung des Holzes. Wenn es fest in Fässer verpackt ist, so dafs bei hoher See keine Theile des Baryumsuperoxydes zwischen Packmaterial gerieben werden können, dann ist der Transport ganz ungefährlich. *v. Lb.*

R. Fresenius und R. Hintz. Ueber eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts [3]). — Verfasser weisen zunächst auf die sich zum Theil widersprechenden Angaben verschiedener Forscher über die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts hin. Die vorliegende Arbeit soll namentlich auch die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts bei Gegenwart von verschiedenen Salzen und Säuren in verschiedener Concentration darthun. Zu den Versuchen diente eine Lösung von Aetzbaryt, die 0,6567 mg BaO, und eine Schwefelsäure, die 0,3433 mg SO_3 in 1 ccm enthielt. Bei den Versuchen wurden zu 400 ccm der auf ihr Lösungsvermögen

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 25, 997—1001; Chem. Centr. 68, I, 632. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 492—494. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 170—183.

zu prüfenden Flüssigkeiten steigende Mengen der Baryt- und Schwefelsäurelösungen aus einer Bürette zugesetzt und zwar zuerst die Barytlösung und nach dem Umrühren die gleiche Menge Schwefelsäure. Nach abermaligem Umrühren wurde beobachtet, ob und in welcher Zeit ein Niederschlag entstand. Nach 24 bezw. 72 Stunden wurden die klar gebliebenen Flüssigkeiten bezw. die Filtrate derer, in welchen ein Niederschlag entstanden war, bei den ersten Versuchsreihen (I bis IV) in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure (1:5), die andere mit Chlorbaryumlösung (1:10) versetzt und die Wirkung der Zusätze beobachtet. Bei den Versuchsreihen V und VI wurden die Flüssigkeiten in vier gleiche Theile getheilt und die Viertel mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure und Chlorbaryum versetzt. Die zahlreichen Versuche sind in sechs Tabellen zusammengestellt, aus denen vorwiegend folgende Schlüsse gezogen werden: 1. 1 Thl. schwefelsaurer Baryt in statu nascendi löst sich in 100000 Thln. reinem Wasser, dagegen beträgt die Löslichkeit bei Anwesenheit von Chlorbaryum oder freier Schwefelsäure im Wasser nur 1:400000 und zwar vermindert Zusatz von Schwefelsäure die Löslichkeit mehr als Zusatz von Chlorbaryum. 2. Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in statu nascendi in 8 proc. Chlorammoniumlösung beträgt 1:10000. Die Löslichkeit beträgt in 10 proc. Chlorammoniumlösung bei Gegenwart einer mäſsigen Menge Schwefelsäure etwa 1:400000, bei Gegenwart einer mäſsigen Menge Chlorbaryum dagegen 1:50000. Groſse Mengen Chlorammonium verhindern somit die Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure nicht, während sie die vollständige Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum merklich beeinträchtigen. 3. In 2,3 proc. Chlorammoniumlösung beträgt die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts etwa 1 : 22000, bei Anwesenheit eines Chlorbaryumüberschusses dagegen in derselben Lösung nur 1 : 80000 und bei Anwesenheit eines Schwefelsäureüberschusses nur 1:400000. Es läſst sich somit bei Anwesenheit einer mäſsigen Menge Chlorammonium Baryt so gut wie vollständig und Schwefelsäure auch in einer für quantitative Bestimmungen noch genügenden Weise ausfällen. 4. Eine 2,3 proc. Chlornatriumlösung besitzt ein ähnliches, jedoch ein wenig geringeres Lösungsvermögen als eine 2,3 proc. Chlorammoniumlösung. Die Löslichkeit steigt bei Chlornatriumlösungen gleichfalls mit der Concentration derselben. 5. Die Löslichkeit in statu nascendi in 8 proc. Salpetersäure beträgt etwa 1:7300. Bei Gegenwart von Chlorbaryum beträgt dieselbe in 10 proc. Salpetersäure nur 1:33000, bei Gegenwart von Schwefelsäure nur 1:400000.

Die Löslichkeit vermindert sich mit der Anwesenheit steigender Mengen von Chlorbaryum und Schwefelsäure. 6. Die Löslichkeit in 8 proc. Schwefelsäure ist ungefähr gleich der in 8 proc. Salpetersäure. Bei Gegenwart von Chlorbaryum, wie von Schwefelsäure ist die Löslichkeit in 10 proc. Salzsäure etwas geringer, als in der 10 proc. Salpetersäure. Wie bei Salpetersäure, so wird auch bei der Anwesenheit von Salzsäure die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts durch Chlorbaryum, wie Schwefelsäure in um so höherem Grade vermindert, je gröfser die Menge des Chlorbaryums und der Schwefelsäure ist. *Bm.*

Magnesium und Beryllium.

Theodore William Richards und Harry George Parker. Eine Revision des Atomgewichtes des Magnesiums [1]). — Reines Magnesiumchlorid wurde dargestellt, indem Magnesiumammoniumchlorid in einem trockenen Chlorwasserstoffstrome so lange erhitzt wurde, bis alles Chlormagnesium geschmolzen und das Chlorammonium vollständig verflüchtigt war. Darauf wurde der Chlorwasserstoff durch vollständig trockenen Stickstoff verdrängt. Das Schiffchen mit dem Chlormagnesium befand sich in einem Glasrohre, das so eingerichtet war, dafs das Schiffchen, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in ein Wägegläschen gebracht werden konnte. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte aus dem Verhältnifs von dem Gewichte des Magnesiumchlorids zu dem Gewichte des Chlorsilbers oder zu dem Gewichte des Silbers, welches für die Fällung des Chlors verwendet wurde. Das Chlormagnesium löste sich völlig klar in Wasser auf, war also von Hydroxyd und Oxyd völlig frei. Die Lösung gab keine Reaction mit Nefsler'schem Reagens. Zur Bestimmung des Endpunktes der Silbertitration diente ein als *Nephelometer* bezeichneter Apparat, in welchem auf optischem Wege der Punkt festgestellt wurde, bei welchem ein Tropfen Silberlösung oder Chloridlösung eine gleiche Verstärkung der Trübung der Flüssigkeit hervorrief. Als Mittelwerth ergaben sich für das Atomgewicht des Magnesiums die Zahlen 24,362, 24,301 und 24,179, bezogen auf O = 16, 15,96 und 15,88. Die der Berechnung zu Grunde gelegten Atomgewichte waren bei O = 16, Cl = 35,456 und Ag = 107,930. *Bdl.*

Basset. Methode zur Gewinnung von Magnesium [2]). — Gegenstand des Patentes ist die Anwendung von pulverisirtem oder

[1]) Chem. News 75, 148—149, 158—159, 172—175 und 183—184. — [2]) Monit. scientif. 11, 101; Franz. Pat. Nr. 256931.

granulirtem Zink behufs Reduction von Schwefelmagnesium, Anwendung einer Kohleschicht und Reinigung des Metalles in einer einzigen Operation bei Anwesenheit von Schwefel. Der Tiegel, in dem die Operation vorgenommen wird, wird zu vier Fünfteln mit abwechselnden Schichten von Schwefelmagnesium und Zink beschickt und schliefslich mit einer Kohleschicht die Mischung bedeckt. Man erhitzt dann bis zur Rothgluth, erhält den Tiegel, dessen Deckel gut verkittet ist, bei dieser Temperatur, und läfst dann erkalten. Der Tiegelinhalt enthält Schwefelzink, Zink, wenig Schwefelmagnesium und geschmolzenes Magnesium. Die Masse wird dann mit kaltem Wasser behandelt und die Metallkügelchen unter einer Kohleschicht zur Entfernung des überschüssigen Zinks mit einem Ueberschufs von Schwefelmagnesium von Neuem geschmolzen. Hierauf schmilzt man nochmals mit Fluorcalcium und destillirt bei Gegenwart von Wasserstoff oder einem Kohlenwasserstoff in einen mit Kohle gefütterten Cylinder aus sehr widerstandsfähiger Magnesiaerde. *Tr.*

Rudolf Hefelmann. Zur Kalkbestimmung im gebrannten Magnesit [1]. — Man scheidet aus 1 g Substanz die Kieselsäure in üblicher Weise ab, eliminirt durch Doppelfällung das Eisen, säuert das Filtrat von letzterem mit Salzsäure schwach an und bringt das Volumen auf 500 ccm. Zu 250 ccm dieser Lösung fügt man 3 g reinen Salmiak, macht mit Ammoniak alkalisch, verdünnt mit 250 ccm Wasser und fällt siedend heifs mit einer Lösung von 2 g oxalsaurem Ammon in 100 ccm Wasser. Die so erhaltenen Kalkniederschläge waren stets frei von Magnesiumhydrat und Magnesiumammoniumoxalat. *Hf.*

L. L. de Koninck. Ueber die Einwirkung der Magnesiamischung auf Glas [2]. — Verfasser hat seine früheren Versuche [3] fortgesetzt. Ein neuer Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit der gewöhnlichen Magnesiamischung 13 Monate stehen gelassen. In dieser Zeit hatte sich die von der Lösung benetzte Fläche des Kolbens vollständig mit einem aus kieselsaurer Magnesia bestehenden Häutchen von talkartigem Aussehen bekleidet und zwar hatte sich ca. 1,5 mg pro 1 qcm gebildet. Verfasser untersuchte nun, ob das im Laboratorium von Prof. Ostwald übliche Verfahren, alle Glasgeräthschaften, die zu feineren Arbeiten dienen sollen, während einiger Zeit mit Wasserdampf zu behandeln, einen Einflufs auf

---

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 193—194. — [2] Chemikerzeit. 20. 129. — [3] Daselbst 19, 450.

die Einwirkung der Magnesiamischung habe. In der That zeigte sich, dafs nach 15 Monaten ein vorher eine halbe Stunde mit Wasserdampf behandelter Kolben fast unangegriffen blieb. Aus diesen Versuchen läfst sich der Schlufs ziehen, dafs bei der von Prof. Ostwald empfohlenen Behandlungsweise der Glasgeräthe mit Wasserdampf die Oberfläche des Glases derart verändert wird, dafs die Reagentien nicht auf dieselbe einwirken. *Mt.*

O. Emmerling[1]) brachte Beiträge *zur Kenntnifs des Stickstoffmagnesiums*[2]). Während Stickstoffmagnesium sich mit Wasser sehr energisch verbindet, ist dasselbe indifferent gegen Alkohol, Aethyljodid, Säurechloride und Säuren. Wohl aber reagirt Stickstoffmagnesium leicht mit *Säureanhydriden* von organischen Säuren. So entsteht mit *Essigsäureanhydrid*, wenn man dasselbe langsam auf gepulvertes Stickstoffmagnesium auftropfen läfst, unter Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, das bei 80 bis 82° siedende *Acetonitril*; Ausbeute ca. 15 Proc. vom angewandten Säureanhydrid. Beim Mischen von *Benzoësäureanhydrid* mit gepulvertem Stickstoffmagnesium tritt nach kurzer Zeit Erwärmen ein; es bildet sich das bei 90 bis 93° siedende *Benzonitril*; Ausbeute circa 42 Proc. *Sm.*

A. Smits. Sur l'azoture de magnesium[3]). — Das früher vom Verfasser beschriebene Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, reagirt beim Erhitzen lebhaft auf wasserfreies Nickelchlorür unter Bildung einer stickstoffhaltigen schwarzen Substanz, welche aber von Wasser zersetzt wird und sich in Säuren löst. Die Chloride von Eisen und Kobalt reagiren ebenfalls auf Magnesiumnitrid, geben aber stickstofffreie Reactionsproducte. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Chromchlorid ein gegen kalte verdünnte Säuren beständiges Nitrid des Chroms, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2 CrCl_3 + Mg_3N_2 = 3 MgCl_2 + 2 CrN$. Quecksilberchlorid giebt mit Magnesiumnitrid ein grünes, durch Säuren, Silbernitrat ein gelbes, schon durch Wasser zersetzbares Nitrid. Platinchlorid dagegen wird in metallisches Platin umgewandelt. Kupferoxyd und Kupfersulfat geben neben metallischem Kupfer ein Nitrid; auch Bleisuperoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul reagiren lebhaft mit dem Magnesiumnitrid. *L. H.*

J. M. Lovén. Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen[4]). — Die altbekannte Erscheinung, dafs

---

[1]) Ber. 29, 1635. — [2]) Vgl. Geuther und Briegleb, JB. f. 1865, S. 189. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 135. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 404.

Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammonsalzen von Ammoniak nur theilweise oder unter Umständen auch gar nicht als Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen werden, konnte bisher nicht genügend erklärt werden. Ausgehend von der Dissociationstheorie setzt der Verfasser aus einander, dafs die Löslichkeit des Magnesiahydrates in Wasser durch die von dem gelösten Ammoniak herrührenden Hydroxylionen zurückgedrängt werden mufs. Andererseits aber wird die Dissociation des Ammoniaks in NH_4 und OH um so mehr zurückgehen, je mehr Ammoniumionen, also je mehr Ammoniaksalze in der Lösung enthalten sind. Die Fähigkeit des Ammoniaks, die Löslichkeit des Magnesiahydrats zu vermindern, mufs also durch Zusatz von Ammonsalzen kleiner werden. Für das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Hydroxylionen gilt die Gleichung:

(1) . . . . $\mathrm{Am} \times \mathrm{OH} = k \times \mathrm{NH_3}$,

für das zwischen Magnesium- und Hydroxylionen die Gleichung

(2) . . . . $\mathrm{Mg} \times (\mathrm{OH})^2 = K$.

Ist C die Concentration des Magnesiahydrats in der gesättigten wässerigen Lösung, so ist die Concentration der Magnesiumionen darin C, die der Hydroxylionen $2\,C$. Daraus folgt:

(3) . . . . $C \times (2\,C)^2 = K$.

Eliminirt man K in Gleichung (2) mittelst Gleichung (3), so erhält man:

(4) . . . . $\mathrm{Mg} \times (\mathrm{OH})^2 = 4\,C^3$.

Durch Elimination von OH in den Gleichungen (1) und (4) und Auflösung nach C erhält man:

(5) . . . . $C = \sqrt[3]{\mathrm{Mg} \times \left(\frac{\mathrm{NH_3} \times k}{2 \times \mathrm{Am}}\right)^2}$.

k ist die Affinitätsconstante des Ammoniaks, nach **Bredig**[1]) bei 25° 0,000023. — Die experimentelle Prüfung der Gleichung erfolgte so, dafs Lösungen wechselnder Mengen von Magnesiumsalzen und Ammoniak vermischt und in gut verschlossenen Flaschen einige Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen wurden. Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt, worauf in einem abgemessenen Volumen der Magnesiumgehalt, in einem anderen durch Titration das freie Ammoniak bestimmt wurde. Der Gehalt an Ammoniumsalz wurde aus der Differenz zwischen dem anfänglich zugesetzten und dem durch Titration bestimmten

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 289.

berechnet. Die mit dem Nitrat, Chlorid, Sulfocyanat, Acetat und Sulfat des Magnesiums in wechselnden Concentrationen ausgeführten Versuche ergaben, so lange die Concentrationen nicht zu stark waren, für *C* gut übereinstimmende Werthe. Die Mittelwerthe für die verschiedenen Reihen sind:

	$C \times 10^4$
$Mg(NO_3)_2$	3,47
$MgCl_2$	3,59
$Mg(CSN)_2$	3,17
$Mg(C_2H_3O_2)_2$	3,45
$MgSO_4$	3,60

Die Bestimmungen mit Chlorid und Nitrat sind bei 10°, die übrigen bei 16 bis 17° ausgeführt. — Die directen Bestimmungen der Löslichkeit des Magnesiahydrats stimmen, was die Gröfsenordnung anbelangt, mit den für *C* gefundenen Werthen überein. Nach den genauesten Bestimmungen von Kohlrausch und Rose[1]) ist die Löslichkeit des Magnesiahydrats bei 10° 2.08×10^{-4}, bei 18° 2.06×10^{-4}. Die Differenz zwischen diesen und den aus den Gleichgewichtsbestimmungen erhaltenen Werthen wird einerseits darauf zurückgeführt, dafs bei der Berechnung die Magnesium- und Ammoniumsalze als völlig dissociirt angenommen sind, was nur angenähert zutrifft, andererseits, dafs für die Affinitätsconstante des Ammoniaks die bei 25° geltende Zahl eingesetzt ist, während bei niedrigeren Temperaturen *k* kleiner sein mufs. *H. G.*

Tassilly. Basische Magnesiumsalze[2]). — Wie schon lange bekannt, bildet sich beim Eindampfen der Lösungen von Magnesiumchlorid, -bromid oder -jodid ein Gemisch von Oxyd und dem ursprünglichen Magnesiumsalz. Die Bildung dieses Productes ist von der Wasser- und Säuremenge abhängig und nimmt die Menge des gebildeten Oxydes vom Chlorid nach dem Jodid hin zu. Diese Thatsache spräche eigentlich für die Tendenz, basische Salze zu bilden. Verfasser gelang es auch, ein *Oxybromid* auf folgende Weise zu erhalten. Zu einer Lösung, die 145 g Magnesiumbromid in 300 g Wasser enthält und die zum Sieden erhitzt ist, trägt man bei niederer Temperatur nach und nach 5 g calcinirte Magnesia, erhitzt dann von Neuem, wobei die Magnesia sich löst. Gegen Ende der Operation steigert man die Temperatur auf 150°, filtrirt und bewahrt die Lösung in gut verschlossenen Gefäfsen auf. Nach 14 Tagen setzt sich das Oxybromid in kleinen Krystallen ab, die auf polarisirtes Licht reagiren und

[1]) JB. f. 1893, S. 100. — [2]) Compt. rend. 125, 605—607.

longitudinale Auslöschung zeigen. Die Ausbeute ist sehr gering. Das Oxybromid scheint der Formel $MgBr_2 3 MgO + 12 H_2O$ zu entsprechen; bei 120° in einem kohlensäurefreien Luftstrome erhitzt, verliert es 6 Mol. Wasser und liefert das Oxybromid von der Formel $MgBr_2 . 3 MgO + 6 H_2O$. Beide Oxybromide zersetzen sich an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure; Wasser, Alkohol zersetzen sie gleichfalls. Auf analoge Weise gelang es nicht, zu einem Oxyjodid zu kommen und zwar in Folge der Unbeständigkeit des Magnesiumjodids in Gegenwart von Wasser. *Tr.*

Gaston Didier. Sur un azotate basique de magnésie[1]). — Aufser den von Chlodnew und Ditte dargestellten basischen Magnesiumnitraten[2]) hat der Verfasser auf nassem Wege das basische Nitrat $3 MgO . N_2O_5 . 5 H_2O$ dargestellt, indem er 200 g wasserhaltiges Magnesiumnitrat, in 150 ccm Wasser gelöst, auf 100° erhitzte, während er 10 g Magnesia allmählich zufügte. Letztere wurde durch Erhitzen des Hydrocarbonates auf 350 bis 400° erhalten. Nachdem sich alles bis auf einige Flocken Carbonat gelöst hat, wurde auf 150° erhitzt. Nach ein- bis zehntägigem Stehen scheiden sich aus der klar filtrirten Lösung Flocken des basischen Nitrates ab, welche zwischen Papier abgeprefst werden. *v. Lb.*

H. Struve. Erfahrungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia[3]). — Verfasser erhielt, als er in eine kochende Lösung von Phosphorsäure in kleinen Antheilen mit Wasser angeschlämmte Magnesia usta oder kohlensaure Magnesia so lange eintrug, bis nur noch eine schwach saure Reaction vorhanden war, einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der aus schön ausgebildeten Rhomben und sechsseitigen Tafeln bestand und der Formel $2 MgO . P_2O_5 + 7 H_2O$ entsprach. Die *phosphorsaure Magnesia I.* verändert sich weder an der Luft, noch beim Erhitzen auf 100°, ihr Wasser verliert sie erst beim stärkeren Erhitzen. In 4000 Theilen Wasser ist sie löslich. Zum Vergleiche wurde dasselbe Salz nach der Vorschrift von Hager dargestellt; es entstand aber nur ein gallertartiger dicker Brei, der allmählich zum Theil krystallinisch wird. Ein zweites Salz (II), ebenfalls phosphorsaure Magnesia, doch der Formel $2 MgO . P_2O_5 + 15 H_2O$ entsprechend, erhielt Verfasser, als er zu einer Lösung von phosphorsaurem Natrium so viel einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzufügte, bis sich der ausgeschiedene voluminöse

---

[1]) Compt. rend. 122, 935—936. — [2]) Ann. Pharm. 71, 521. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 289—298.

Niederschlag vollständig wieder aufgelöst hatte. Beim ruhigen Stehen der Lösung scheiden sich dann mehr oder weniger grofse, glänzende, prismatische Krystalle von sternförmiger Gruppirung aus. Bei 100° verliert dieses Salz einen Theil seines Wassers und färbt sich gelblich; durch stärkeres Glühen wird es wasserfrei. Zur Lösung bedarf es 4000 Thle. Wasser. Fällt man eine nicht sehr concentrirte Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron bei möglichst niederer Temperatur und leitet einen Strom von Kohlensäure durch den Niederschlag, so erfolgt nach und nach vollständige Lösung desselben. Unterbricht man den Strom, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine, wasserklare Prismen ab (III), die ebenfalls der Formel $2\,MgO.P_2O_5 + 15\,H_2O$ entsprechen und sich nur von dem ersteren Salze durch die verschiedene Vertheilung des Wassergehaltes unterscheiden. Das erstere Salz mit 15 aq verliert bei 100° 9 Mol. Wasser, während das letztere nur 8 Mol. Wasser verliert. Verfasser nimmt daher für das Salz II die Formel $2\,MgO.P_2O_5.6\,H_2O, 9\,H_2O$, für das Salz III die Formel $2\,MgO.P_2O_5.7\,H_2O, 8\,H_2O$ an. Alle drei Salze sind schwer löslich, lösen sich aber mit neutraler Reaction auf. Kocht man die Lösung des Salzes I, so bleibt sie klar, während die Lösungen der Salze II und III sich schon bei 70° trüben, die Lösungen nehmen dann saure Reaction an und nach und nach scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. Beim Liegen an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser in der Wärme gehen die Salze II und III in wasserärmere Salze ($2\,MgOP_2O_4 + 6\,H_2O$) und ($2\,MgOP_2O_5 + 7\,H_2O$) über. Giebt man eine Probe der Salze II resp. III auf ein Objectglas in Wasser oder Glycerin, so beobachtet man unter dem Mikroskop, dafs die ursprünglichen prismatischen Krystalle sich mehr oder weniger vollständig in rhombische Krystalle des Salzes I verwandeln. *Tr.*

W. Meyerhoffer. Reinigen von Carnallit[1]). — Das 6 Mol. Wasser enthaltende Chlormagnesium schmilzt bei ca. 116° und löst bei dieser Temperatur ca. 1 Proc. seines Gewichtes an Carnallit auf. Diese Aufnahmefähigkeit des Chlormagnesiums für das Chlorkalium wächst mit steigender Temperatur, so dafs bei 265° die Zusammensetzung der Schmelze 1 Mol. Chlorkalium auf 1 Mol. $MgCl_2 + 6\,H_2O$ beträgt. Man kann auf diese Weise den Carnallit durch Auflösen in Chlormagnesium von seinen Verunreinigungen trennen, indem man je nach der Temperatur, bei

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 413; D. R.-P. Nr. 92812.

der man die Trennung ausführen will, wechselnde Mengen von $MgCl_2 + 6H_2O$ zusetzt. Das Verfahren des Verfassers beruht nun darauf, dafs Carnallit mit je nach der Temperatur wechselnden Mengen von $MgCl_2 + 6H_2O$ gemischt und dann das Gemisch auf jene Temperatur gebracht wird, bei der der Carnallit bezw. das durch Zersetzen desselben gebildete Chlorkalium sich im $MgCl_2 + 6H_2O$ völlig löst. Die Schmelze wird dann von ungelösten Beimengungen filtrirt oder abgeprefst. Durch Abkühlen der auf 155° erhaltenen Schmelze auf 116° wird der Carnallit bis nahezu auf 1 Proc. ausgeschieden und von der $(MgCl_2 + 6H_2O)$-schmelze getrennt, die dann wieder zur Reinigung neuer Mengen Carnallits Verwendung findet. Wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, so scheidet sich bei 167° nicht Carnallit, sondern Chlorkalium aus. *Tr.*

A. de Schulten. Versuche zur Darstellung von Verbindungen, die dem Kainit isomorph und einer Verbindung, die mit Tachhydrit isomorph ist [1]). — Verfasser versucht, ob durch Abänderung der Synthesen, die zu künstlichem Kainit bezw. Tachhydrit führen, sich diesen Mineralien isomorphe Verbindungen gewinnen lassen. Bei einem Versuche, Ammoniumkainit zu erhalten, lieferte die auf dem Wasserbade eingeengte Lösung, die 56 g $MgSO_4 + 7H_2O$, 30 g schwefelsaures Ammon und 500 g $MgCl_2 + 6H_2O$ enthielt, nur Krystalle von Ammoniumcarnallit, $NH_4Cl . MgCl_2 + 6H_2O$. Als die Menge des schwefelsauren Magnesiums auf 80 g vermehrt wurde, setzte sich in der Hitze zuerst Kieserit und dann Ammoniumcarnallit ab. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn die Menge von Ammoniumsulfat erhöht wird; wenn man dieselbe schliefslich bis 150 g steigert, so entstehen in der Hitze Krystalle des Doppelsalzes: $(NH_4)_2SO_4 . MgSO_4 + 6H_2O$. Verfasser glaubt aus diesen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs ein Ammoniumkainit nicht existirt. Als bei einem Versuche, einen bromirten Kainit darzustellen, eine concentrirte Lösung eines Gemisches von 56 g $MgSO_4 + 7H_2O$, 40 g K_2SO_4 und 720 g $MgBr_2 + 6H_2O$ auf dem Wasserbade eingeengt wurde, resultirte Kieserit. Als die Menge des Magnesium- und des Kaliumsulfats verringert wurde, fiel in der Hitze nur ein Doppelsalz dieser beiden Salze aus, als noch 100 g $MgBr_2 + 6H_2O$ zugefügt wurden, entstand bromirter Carnallit, $KBr . MgBr_2 + 6H_2O$. Ein bromirter Kainit scheint sonach nicht zu existiren. Ebenso erfolglos blieben schliefslich die Versuche, einen bromirten Tachhydrit darzustellen. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 165—167.

A. de Schulten. Darstellung von bromirtem Kalium- und Ammoniumcarnallit[1]). — Als Verfasser ein Lösungsgemisch, das 30 g Bromkalium und 700 g $MgBr_2 + 6H_2O$ enthielt, langsam über Schwefelsäure verdunsten liefs, gelangte er zu einem *gebromten Kaliumcarnallit*: $KBr.MgBr_2 + 6H_2O$. Derselbe bildet orthorhombische helle Prismen, deren Dichte 2,134 bei 15° beträgt. Das von Löwig (Gmelin 2 [1], 485) durch Verdampfen einer Mischung von Bromkalium und Brommagnesium gewonnene Salz $2KBr.MgBr_2 + 6H_2O$ hält Verfasser für ein Gemisch von Bromkalium und bromirtem Carnallit. *Gebromter Ammoniumcarnallit*, $NH_4Br.MgBr_2 + 6H_2O$, wird durch Verdunsten einer Lösung von 30 g Bromammonium und 250 g $MgBr_2 + 6H_2O$ über Schwefelsäure gewonnen. Derselbe bilde klare orthorhombische Prismen, deren Dichte 1,989 bei 15° beträgt. *Tr.*

A. de Schulten. Existirt ein hydratisches Doppelchlorid oder -bromid von Natrium und Magnesium[2])? — Bezugnehmend auf die Notiz von Poggiale (Compt. rend. **20**, 1180), der ohne nähere Angaben zur Darstellung eine Verbindung $NaCl.MgCl_2 + H_2O$ erwähnt, versucht Verfasser, eine solche darzustellen. Die Versuche verliefen ebenso wie die Darstellung einer entsprechenden Bromverbindung negativ, was von vornherein sehr wahrscheinlich war. *Tr.*

A. de Schulten. Künstliche Darstellung eines Natrium-Magnesiumchlorocarbonats[3]). — Das Chlorocarbonat, $Na_2CO_3MgCO_3.NaCl$, dessen Bildung von Cl. Winkler in einer Ammoniaksodafabrik beobachtet worden ist, wurde vom Verfasser auf folgende Weise künstlich erhalten. Zu einer Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 150 g Chlornatrium in 500 ccm Wasser wurde eine Lösung von 15 g Chlormagnesium in 50 ccm Wasser gesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei entsteht ein flockiger Niederschlag, der allmählich sich in glänzende Krystalle verwandelt, die durch Decantation mit der Mutterlauge vom beigemengten amorphen Magnesiumcarbonat getrennt, zwischen Fliefspapier rasch abgeprefst und dann bei 100° getrocknet werden. Das *Natriummagnesiumchlorocarbonat* bildet reguläre Octaëder, deren spec. Gew. 2,377 bei 15° beträgt. Von kaltem Wasser wird das Salz zersetzt, bei längerem Kochen zerfällt es vollständig in Chlornatrium, Natrium- und Magnesiumcarbonat. Wird bei der Darstellung des Chlorocarbonates die Menge des

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 167—169. — [2]) Daselbst, S. 169—170. — [3]) Bull. Soc. Franç. Min. 19; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1218.

Chlornatriums vermindert, so bildet sich neben dem Chlorocarbonat das Doppelsalz $Na_2CO_3 . MgCO_3$, welches von Deville durch Einwirkung von Natriumbicarbonat auf Magnesiumcarbonat erhalten worden ist. Verfasser hat letzteres auch gewonnen, als er 100 g wasserfreies Natriumcarbonat, in 400 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 20 g salpetersaurem Magnesium in 50 ccm Wasser vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Dieses Doppelsalz bildet rhomboëdrische Krystalle, die im convergenten polarisirten Lichte das Bild einaxiger Krystalle zeigen. Ihre Dichte ist 2,729 bei 15°. Durch kaltes Wasser wird das Doppelsalz weniger rasch zersetzt als das Chlorocarbonat. Das Chlorocarbonat ist möglicher Weise identisch mit dem Northupit, der am Boraxsee in Californien sich findet. *Tr.*

A. Rosenheim und P. Woge. Ueber die Werthigkeit des Berylliums[1]. — Als Ausgangsmaterial verwendete Verfasser ein von E. Merck bezogenes Beryllium oxydatum hydricum puriss., das für einzelne Versuche noch besonders gereinigt wurde. Es wird zunächst die Darstellung von Berylliumalkalidoppelsalzen beschrieben. Werden Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalat in der Siedehitze mit überschüssigem Berylliumoxydhydrat abgesättigt, so scheiden die filtrirten Lösungen eine geringe Menge des gelösten Oxydhydrates wieder ab und liefern nach abermaligem Filtriren und Einengen über Schwefelsäure Doppelsalze vom allgemeinen Typus $R_2O . 2BeO . 2C_2O_3 + X aq$. Die so dargestellten Salze sind: $K_2O . 2BeO . 2C_2O_3 + 2^1/_2 H_2O$, ferner $Na_2O . 2BeO . 2C_2O_3 + 5H_2O$, sowie $(NH_4)_2O . 2BeO . 2C_2O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Diese Salze sind basische Salze, die nicht complexer Natur sind, sondern Doppelsalze darstellen. Neutrale Salze von der Zusammensetzung $R_2O . BeO . 2C_2O_3$ wurden gewonnen, indem die Lösungen gewogener Mengen der sauren Oxalate mit Berylliumoxydhydrat abgesättigt wurden und das Filtrat mit einer ebenso grofsen Menge des Bioxalates zersetzt wurde. Aus den eingeengten Lösungen scheiden sich schöne Krystalle der betreffenden Alkalisalze aus. Dargestellt sind folgende Salze: $K_2O . BeO . 2C_2O_3 + H_2O$; $Na_2O . BeO . 2C_2O_3 + H_2O$ und $(NH_4)_2O . BeO . 2C_2O_3$. Durch Absättigung von Berylliumoxydhydrat mit Oxalsäure in der Siedehitze wurden basische Salze, wie sie Atterberg beschreibt, nicht erhalten, sondern es resultirte hierbei nur das neutrale Berylliumoxalat, $BeOC_2O_3 + 3H_2O$, sowie ein anderthalbfach saures Salz $2BeO . 3C_2O_3 + 6H_2O$. Verfasser folgert

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 285—318.

aus einem Vergleiche der Berylliumoxalate mit den Oxalaten der Sesquioxyde, dafs obige Verbindungen, sowie ihre Bildungsweisen sich einfacher erklären lassen, wenn man sie vom zweiwerthigen Beryllium ableitet. Dafs in den obigen Salzen keine complexen Verbindungen, sondern Doppelsalze vorliegen, schliefst der Verfasser aus den Bestimmungen ihrer Leitfähigkeit. Durch Absättigen der wässerigen Lösungen saurer weinsaurer Salze in der Siedehitze mit Berylliumoxydhydrat wurden folgende Salze gewonnen: $K_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$, ferner $Na_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$ und $(NH_4)_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$. Dieselben erwiesen sich als complexe Verbindungen der Weinsäure und stellen Körper dar, in denen anch die Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metall ersetzt sind. Auch eine der in der Fehling'schen Lösung vorhandenen Kupferverbindung analoge Berylliumverbindung $K_2O.2BeO.2C_4H_4O_5 + 2H_2O$ konnte Verfasser darstellen. Auch hieraus darf man schliefsen, dafs das Beryllium sich gegen weinsaure Salze wie ein zweiwerthiges Metall verhält, da nur die zweiwerthigen, Basis bildenden Metalle mit Weinsäure complexe Verbindungen liefern, nicht aber die dreiwerthigen basischen Körper. Ein weiterer Beweis für die Zweiwerthigkeit des Berylliums liegt auch in dem Umstande, dafs aus paramolybdänsauren Salzen und Berylliumoxydhydrat keine complexen Verbindungen erhalten werden konnten, während bei analoger Behandlung mit Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxydhydrat solche entstehen. Verfasser konnte nur ein krystallisirendes Berylliummolybdat von der Formel $BeO.MoO_3 + 2H_2O$ isoliren. Durch Einwirkung von Berylliumoxydhydrat auf saure schwefligsaure Alkalisalze gelangt man zu krystallisirenden Doppelsalzen: $K_2O.2BeO.3SO_2 + 9H_2O$ und $(NH_4)_2O.2BeO.3SO_2 + 4H_2O$. Diese Salze sind allerdings wenig beständig, sprechen aber ebenfalls gegen die Dreiwerthigkeit des Berylliums. Zum Schlufs giebt Verfasser eine ausführliche Darstellung von reinem Berylliumchlorid und Molekulargewichtsbestimmungen desselben nach der Beckmann-schen Siedemethode unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel. Aus diesen Bestimmungen ergaben sich Werthe, die scharf auf die Formel $BeCl_2$ stimmen. Aus allen angeführten Versuchen ergiebt sich also, dafs Beryllium gemäfs seiner Stellung im periodischen System als zweiwerthiges Element aufzufassen ist. *Tr.*

P. Lebeau. Ueber die Darstellung von Berylliumlegirungen. Legirungen des Berylliums mit Kupfer[1]). — Da sich Beryllium-

[1]) Compt. rend. 125, 1172—1174.

oxyd mittelst Kohle selbst bei Temperaturen des elektrischen Flammenbogens nicht zu Beryllium reduciren läſst, einerseits wegen der leichten Bildung des Carbids, andererseits vielleicht auch wegen seiner Flüchtigkeit, so hat Verfasser versucht, indem er die Reduction des Berylliumoxydes bei Gegenwart eines anderen Metalloxydes ausführte, Berylliumlegirungen darzustellen. Um die Oxyde in möglichst guter Mischung zu erhalten, da innige Mischung das Versuchsresultat wesentlich beeinfluſst, wurden die Oxyde durch Glühen der gemischten Nitrate dargestellt. Eine solche Mischung von Kupferoxyd und Berylliumoxyd, der man behufs Reduction Kohle beimischt, erhitzte Verfasser fünf Minuten im elektrischen Schmelztiegel mit 900 Amp. und 45 Volt. Es ergab sich hierbei ein Metallregulus von rosenrothem Bruch, der bei näherer mikroskopischer Untersuchung sich nicht als homogen erwies. Mit Hülfe von Wärme läſst sich eine schmelzbare, blaſsgelbe, sehr reine Legirung trennen, deren Gehalt an Beryllium bei verschiedenen Versuchen schwankte. Es bleibt dann eine rothe Krystallmasse zurück, die zum zweiten Male im Ofen von Perrot geschmolzen wurde und einen neuen Regulus ergab. Man kann Legirungen mit einem Gehalte von 5 bis 10 Proc. Beryllium darstellen. 10 proc. Legirungen sind schwach gelb, 5 proc. stärker gelb gefärbt. Die Legirungen lassen sich feilen und poliren, in der Kälte und in der Wärme hämmern; sie oxydiren sich nicht an der Luft und durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht blind. Salpetersäure löst sie auf. Es lassen sich selbstverständlich auch Legirungen mit weniger Beryllium gewinnen. *Tr.*

Bor.

H. N. Warren. Note on the commercial préparation of boron with remarks upon the electrocatalytic action of the element[1]). — Bor wird etwa 1 kg pro Woche dargestellt, indem man Natrium in eine Schmelze von Bortrioxyd und Natriummagnesiumchlorid bringt, wobei das Natrium Magnesium und dieses Bor frei macht. Nach dem Erhitzen in Gasen, deren Art verschwiegen wird, benutzt man dasselbe zur Herstellung von positiven Elektroden, in denen es eine ähnliche katalytische Wirkung wie das Platinschwarz haben soll. *v. Lb.*

H. N. Warren. Die Wirkung von Bor auf Eisen und Stahl, sowie über die durch die Gegenwart jenes Elementes verursachten Fehler bei Eisenanalysen[2]). — Es wird hervorgehoben, wie unter

---

[1]) Chem. News 74, 64. — [2]) Daselbst 75, 91.

verschiedenen Umständen Bor sich mit Eisen verbinden kann, und zwar auch ohne die Mitwirkung einer sehr hohen Hitze, und wie durch diesen Umstand Fehler in der Eisenanalyse bedingt sein können. *Brt.*

H. Moissan et P. Williams. Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum[1]. — Ueber Darstellung und Eigenschaften der Boride von Strontium, Calcium, Baryum. — Die Untersuchung knüpft an die früheren über Boride von Moissan an, der gut krystallisirte Boride von Eisen, Nickel, Kobalt und Kohle hergestellt hatte. Die Erdalkalimetalle werden untersucht, um das Verhalten ihrer Boride mit dem ihrer Carbide zu vergleichen. Zur Herstellung von Calciumborid werden 1000 g Calciumborat — gut getrocknet — mit 63 g reinem Aluminium und 200 g fein pulverisirter Zuckerkohle gemischt. Das Ganze wird in einem Kohletiegel im Lichtbogen bei 900 Amp. und 45 Volt erhitzt. Die Aluminiummenge ist so gewählt, dafs sie zur vollständigen Reduction des Calciumborats hinreicht. Die Beigabe von Kohle soll die Bildung von Aluminium verhindern, das später vom Calciumborid schwer zu trennen wäre. Ein Theil des Aluminiums findet sich dann als leicht zersetzliches Carbid. Zeitdauer und Regulirung des Vorganges sind von gröfstem Einflusse auf die Bildung des Calciumborids. Die erkaltete Schmelze zeigt krystallinischen Bruch und hat metallisches Ansehen. Sie wird zerstofsen und mit Salzsäure behandelt, wobei schlecht riechende Gase sich entwickeln, die Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff enthalten. Der Rückstand wird mit concentrirter kochender Salzsäure behandelt und darauf mit Wasser ausgewaschen. Es hinterbleibt krystallinisches Calciumborid, verunreinigt mit etwas organischer Substanz, von der ein Theil abgeschlämmt werden kann, ein anderer von Aether und Toluol aufgenommen wird. Das Calciumborid wird schliefslich mit Flufssäure behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und noch einmal mit Aether behandelt, bis dieser sich nicht mehr färbt. Das so erhaltene Krystallpulver ist nicht völlig rein, es enthält noch etwas Graphit und Borkohlenstoff. Calciumborid ist ein schwarzes, glänzend krystallinisches Pulver. Es ritzt Bergkrystall und auch Rubin leicht. Im elektrischen Lichtbogen schmilzt es zu einer homogenen Masse von krystallinischem Bruch. Es wird im Wasserstoffstrome bei Rothgluth nicht verändert. Fluor greift es in der Kälte unter Aufleuchten an; Chlor erst bei

[1] Compt. rend. 125, II, 629—634.

Rothgluth unter heftiger Wärmeentwickelung. Aehnlich, aber etwas schwächer, Brom und Jod. An der Luft erhitzt, verbrennt es erst bei Rothgluth, ebenso im Schwefeldampf. Durch Stickstoff wird es auch bei 1000° nicht angegriffen. Auf Wasser ist Calciumborid in der Kälte ohne Einwirkung, verhält sich also völlig verschieden vom Calciumcarbid. Man kann es unter Druck in Wasser bis zu 250° unverändert erhalten. Oberhalb dieses Punktes ist die Einwirkung im Dampfstrom nur gering, die sich bildende Schicht von Kalk und Borsäure hindert den Fortgang der Reaction. Damit Wasserstoff merklicher einwirkt, bedarf es einer Temperatur von 1000°. Das geschmolzene Calciumborid zersetzt Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff ohne Acetylenbildung. Dies scheint die Existenz eines zweiten Calciumborids anzudeuten, das von geringerem Borgehalt ist und Wasser zersetzt. Gasförmige Wasserstoffsäuren greifen Calciumborid bei dunkler Rothgluth an, Ammoniak ist ohne Einwirkung, ebenso verdünnte Schwefelsäure, während sie concentrirt schweflige Säure entwickelt. Salpetersäure greift das Borid energisch an. Oxydationsmittel, wie Bleioxyd und Kaliumnitrat, wirken bei Rothgluth heftig ein. Bromwasser nur gering, energisch Kaliumcarbonat, Kaliumbisulfat und Aetzkali. Die Analyse lieferte die Formel CaB_6. Strontiumborid wird genau in der gleichen Weise erhalten. Es liefs sich von besonderer Reinheit darstellen, die Verunreinigungen waren mit Bromoform entfernbar. Es ist ebenfalls ein schwarzes krystallinisches Pulver und zeigt auch chemisch dasselbe Verhalten wie Calciumborid, nur dafs es von Fluor nicht in der Kälte, sondern erst bei Erwärmung angegriffen wird. Die Analyse ergab wieder SrB_6. Baryumborid ist ebenfalls auf gleiche Weise darstellbar, leichter noch als die beiden anderen und von noch gröfserer Reinheit. Formel BaB_6. Die drei Boride zeigen also die Formel $R''B_6$ entsprechend der Formel der Nitride, der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure von Curtius. Ihr Verhalten ist durchaus abweichend von dem der Carbide. *Cn.*

Schuster und Wilkelung. Verfahren zur Darstellung von Borax oder Borsäure [1]). — Borsäure oder Borax lassen sich aus borsaurem Kalk enthaltenden Mineralien durch deren Aufschliefsen mit Flufssäure bezw. mit Flufssäure und deren Salzen erhalten. Die Reaction verläuft beispielsweise nach der Gleichung: $Na_2O.(B_2O_3)_2 + (CaO)_2.(B_2O_3)_3 + 4\,HFl = 2\,CaFl_2 + Na_2O.(B_2O_3)_2 + 3\,B_2O_3 + 2\,H_2O$. *Cn.*

[1]) Patentbl. 18, 643; D. R.-P. Nr. 94050.

Muller[1]) hat kryoskopische Untersuchungen über Schmelzen von Kali und Natron mit Borsäure- und Arsenigsäureanhydrid angestellt und schliefst daraus, dafs den Metaboraten und Metaarseniten der Alkalien in Lösung nicht die doppelte Formel zukommt. Die Abnormitäten der Leitfähigkeitsbestimmungen führt er auf Hydrolyse zurück. *v. Lb.*

Georges. Fehlerquelle bei Auffindung und Bestimmung der Borsäure[2]). — In letzter Zeit hat man verschiedentlich das Vorhandensein von Borsäure in Pflanzen nachgewiesen. Dem gegenüber macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs geringe Mengen von Borsäure auch durch die verwendete Kali- oder Natronlauge in die Analyse gelangen können. Venable und Callison fanden selbst in reinsten, durch Alkohol oder Baryumhydrat gereinigten Laugen noch bis zu 0,06 Proc. B_2O_3. *Mt.*

K. Kraut. Ueber die Bestimmung der Borsäure nach Gooch, nebst Analysen des Colemanits und Pandermits[3]). — Er giebt an, wie er die Bestimmung nach Gooch's[4]) Methode ausführt. Ferner werden von H. Ley bezw. O. W. Schultze ausgeführte Analysen von Colemanit bezw. Pandermit wiedergegeben, in welchen Calcium, Borsäure und Wasser bestimmt worden sind. *Brt.*

Constantin Thaddeeff. Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium[5]). — Nach einer Aufführung der verschiedenen in der Literatur angegebenen Methoden, bei denen die Borsäure auf directem oder indirectem Wege bestimmt zu werden pflegt, beschreibt Verfasser seine eigenen Versuche, die eine Prüfung speciell des Berzelius-Stromeyer'schen Verfahrens bezweckten. Als Versuchsmaterial diente Borax. Als Verfasser die Borsäure als Fluorbor mit Hülfe von Schwefelsäure und Flufssäure verjagte, erhielt er, aus dem zurückbleibenden Natriumsulfat berechnet, für Na_2O im Mittel 16,51 Proc. statt der theoretischen Menge 16,26 Proc. Na_2O. Die Schwankungen, welche die verschiedenen Natron-Bestimmungen aufweisen, hängen nach Ansicht des Verfassers davon ab, dafs es erstens schwierig ist, die Borsäure völlig als Fluorbor zu beseitigen, zweitens, neutrales Natriumsulfat und drittens eine genaue Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat zu erhalten. Bei der Bestimmung der Base, sowie bei derjenigen des

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 756. — [2]) Rev. intern. falsific. 10, 28; Chem. Centr. 68, I, 435. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 165—167. — [4]) JB. f. 1887, S. 2413. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 568—637.

Wassers ist leicht ein Ueberschufs von 0,1 bis 0,2 Proc. möglich, der bei der Borsäure sich als Verlust von 0,2 bis 0,4 Proc. ergiebt. Aufser der oben erwähnten Berzelius-Stromeyer'schen Methode hat von den Methoden, die sich auf eine directe Bestimmung gründen, Verfasser noch einige andere geprüft, so z. B. diejenigen, bei denen die Borsäure aus alkoholischer Lösung durch Baryum- oder Calciumsalze gefällt, oder als Borsäureanhydrid bestimmt wird. Nach Stromeyer verwendet man auf 1 Mol. B_2O_3 2 Mol. KOH. Die Lösung wird mit überschüssiger Flufssäure zur Trockne verdampft, der Rückstand dann in der Wärme mit einer 20 proc. Lösung von Kaliacetat, mit Alkohol von 84° Tralles gewaschen und auf einem getrockneten Filter gesammelt und gewogen. Da Borfluorkalium sich in Alkohol von 84° Tralles löslich erwies, verwandte Verfasser schliefslich Alkohol von 97,5° Tralles, verminderte hierdurch den Verlust, ohne ihn jedoch ganz zu beseitigen. Erfolglos erwiesen sich auch die Versuche, als 25 proc. Kaliumacetatlösung angewendet und mit einer Mischung von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether nachgewaschen wurde; Verluste waren immer noch zu constatiren. Dafs die Verluste nicht eine Folge des Eindampfens mit überschüssiger Flufssäure waren, constatirte Verfasser gleichfalls und stellte schliefslich fest, dafs die Fehler nach der Stromeyer-schen Methode auf die Löslichkeit des Borfluorkaliums in der Kaliumacetatlösung zurückzuführen sind. Weitere Versuche machte Verfasser über die Löslichkeit des Borfluorkaliums. Er prüfte dasselbe gegen Alkohol von 84 und 97,5° Tralles, gegen ein Gemisch von Alkohol und Aether, gegen Flufssäure, Essigsäure, Wasser, gegen Kaliumacetat (1,14) in Gegenwart von Fluorwasserstoff-Fluorkalium, gegen Kaliumacetatlösungen verschiedener Concentration und bei verschiedener Temperatur. Die geringste Löslichkeit wurde bei Anwendung von 50 ccm Kaliumacetatlösung und bei Anwesenheit von 0,02 bis 0,04 g Fluorwasserstoff-Fluorkalium auf 1 ccm der Lösung constatirt. Alle Abänderungen machten es nicht möglich, diese Methode zur genauen Bestimmung der Borsäure zu verwerthen. Verfasser hat nun auch das Berzelius'sche Verfahren geprüft, bei dem man concentrirte Lösungen von Fluorboraten mit Kaliumacetat fällt, die erstarrte Masse mit absolutem Alkohol verdünnt und den Rückstand von Borfluorkalium mit Alkohol nachwäscht. Die Angaben von Weber und Rammelsberg, dafs nach diesem Verfahren im Rückstande viel Fluorwasserstoff-Fluorkalium enthalten sei, konnte Verfasser nicht bestätigen. Die von genannten Autoren beobachteten Fehler

lassen sich nach einschlägigen Versuchen des Verfassers reduciren, wenn man folgenden Gang einschlägt. Zu einer Lösung, die nur Borsäure oder deren Kaliumsalz enthalten darf, giebt man, bei 1 g Substanz, 3 g chemisch reines Alkali und dampft mit überschüssiger Flufssäure auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne. Zu der abgekühlten Masse giebt man dann 45 ccm einer Kaliumacetatlösung (1,14), rührt sorgfältig um, läfst zwei bis drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt 90 ccm Alkohol (0,805) hinzu und filtrirt nach ca. 16 stündigem Stehen. Die Verluste nach dieser Methode waren gering. Zum Schlufs führt Verfasser noch Versuche an über das Abtreiben der Borsäure als Borsäuremethyläther, die als eine Modification der Rosenbladt'schen Methode anzusehen sind. Die hierbei erhaltenen Werthe stimmten bei Borax gut mit der Theorie überein. *Tr.*

G. Jörgensen. Ueber die mafsanalytische Bestimmung der Borsäure[1]. — Gegenüber einer abfälligen Beurtheilung seines[2] Verfahrens zur mafsanalytischen Bestimmung der Borsäure durch Hönig und Spitz[3] hebt der Verfasser hervor, dafs diese von seiner in dänischer Sprache erschienenen Arbeit nur einen unrichtig und zu kurz gefafsten Auszug[4] gelesen haben. Er giebt daher jetzt jene Abhandlung in deutscher Sprache wieder. Jörgensen's Methode beruht auf der Thatsache, dafs, obgleich eine wässerige Auflösung von Borsäure Phenolphtaleïn gegenüber nicht als Säure wirkt, dies aber in Gegenwart von Glycerin der Fall ist. Das Verfahren wird nur zur annähernden Bestimmung der Borsäure empfohlen, namentlich der zu Conservirungszwecken den *Lebensmitteln* hinzugefügten. *Brt.*

H. Beckurts und H. Danert. Zur mafsanalytischen Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen[5]. — Die Methode der Verfasser beruht auf der Bildung und Bestimmung von Glycerinborsäure. Von den Verfassern werden zunächst die anderen in der Literatur angegebenen Bestimmungsmethoden und ihre Verwendbarkeit besprochen. Verfasser titrirten glycerinhaltige Borsäurelösungen verschiedener Concentration mit kohlensäurefreier Natronlauge und zwar wurde in der Weise verfahren, dafs eine abgemessene Menge Borsäurelösung verschiedener Concentration mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung und darauf mit Normalnatronlauge so lange versetzt wurde, bis eine röthliche Färbung

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 5—7. — [2]) Nordisk farmaceutisk Tidskrift 1895, S. 213. — [3]) JB. f. 1896, S. 2109. — [4]) Zeitschr. Nahrungsm. **11**, 389. — [5]) Apoth.-Zeitg. 1897, Nr. 20.

eintrat, dann wurde Glycerin bis zum Verschwinden dieser Färbung und wiederum Natronlauge zugesetzt und damit fortgefahren, bis bei erneutem Zusatz von Glycerin die rothe Färbung bestehen blieb. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Normalnatronlauge mit 0,062 findet man die entsprechende Borsäuremenge. Zur Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen werden diese fein zerschnitten und mit glycerinhaltigem Wasser (1:20) ausgezogen und aliquote Theile des Auszuges in obiger Weise mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge titrirt. *Bm.*

L. de Koningh. Ueber die Flüchtigkeit der Borsäure; Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure; Bestimmung der Borsäure in Futtermitteln[1]). — Beim Titriren von Borsäurelösungen mufs die Kohlensäure nach der Neutralisation des Alkalicarbonats durch Mineralsäuren entfernt werden. Des Verfassers Versuche, ob hierbei eine Verflüchtigung von Borsäure stattfindet, führten zu dem Resultate, dafs man verdünnte Borsäurelösung stark einkochen darf (0,2 g Borsäure in 100 ccm Wasser wurden durch 15 Minuten langes Kochen auf 60 ccm eingedampft), ohne dafs eine nennenswerthe Verflüchtigung von Borsäure stattfindet. Dagegen findet eine wesentliche Borsäureverflüchtigung statt, wenn man die Lösungen zur Trockne verdampft. Zur Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure, welche bei der titrimetrischen Bestimmung der Borsäure hinderlich ist, versetzt man die Phosphorsäure enthaltende Lösung, welche einen geringen Ueberschufs an Natriumcarbonat enthalten mufs, mit Chlorcalcium, wodurch Calciumphosphat und -carbonat gefällt werden, während die Borsäure in sehr verdünnten Lösungen nicht gefällt wird. Darauf setzt man zur Fällung des gelösten Kalkes eine Ammoniak im Ueberschufs enthaltende Ammoncarbonatlösung hinzu und filtrirt. Zur Austreibung des Ammoniaks kocht man die Lösung mit einer hinreichenden Menge Natriumcarbonat und bestimmt nach vollständiger Austreibung des Ammoniaks in der Lösung die Borsäure titrimetrisch. Ebenso kann man die Phosphorsäure auch durch Magnesiamischung fällen und zur Vertreibung des Ammoniaks und Ausscheidung der Magnesia mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampfen, mit wenig Wasser aufnehmen und in dieser Lösung die Borsäure titrimetrisch bestimmen. Verfasser fand so in einem Mehle, dem er 0,1 g Borsäure auf 100 g Mehl zugesetzt hatte, 0,095 g Borsäure wieder. Beim Eindampfen von reiner Borsäurelösung mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung, bis alles

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 385—388.

Ammoniak entwichen ist, wird das Zink quantitativ als reines Oxyd ausgefällt, während die Borsäure vollständig in Lösung bleibt und in dieser titrirt werden kann. Versuche, die Phosphorsäure dadurch abzuscheiden und von der Borsäure zu trennen, dafs man die Lösung mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung eindampft, ergaben dagegen ein negatives Resultat. *Bm.*

C. Fresenius und G. Popp. Zur Bestimmung der Borsäure in Fleischwaaren [1]. — 10 g gehacktes Fleisch oder Wurstmasse werden in einem glasirten Porcellanmörser mit der vier- bis achtfachen Menge calcinirten Natriumsulfats gut verrieben. Dann stellt man, um die Austrocknung des Fleisches zu beschleunigen, den Mörser etwa eine Stunde lang in den Dampftrockenschrank und zerreibt darauf, eventuell unter Zugabe von noch mehr Natriumsulfat, die Masse zu Staub, giebt dieselbe unter Nachspülen mit etwas Methylalkohol in einen 300 ccm - Erlenmeyerkolben und fügt noch so viel Methylalkohol hinzu, dafs dessen Menge zusammen 100 ccm beträgt. Der gut geschlossene Kolben wird unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang kühl stehen gelassen und darauf der Alkohol nach Eintauchen in ein Wasserbad mit engem Kugelaufsatze und vorgelegtem Kühler vollständig abdestillirt; zum Rückstande giebt man nochmals 50 ccm Methylalkohol, läfst einige Zeit einwirken und destillirt wieder. Das Destillat wird mit säurefreiem Methylalkohol auf ein bestimmtes Volumen (150 ccm) aufgefüllt und zur Titration ein aliquoter Theil entnommen. Zu 50 ccm des Destillats giebt man 50 ccm Wasser und ca. 50 ccm einer zuvor mit Lauge neutralisirten, mit wenig Phenolphtaleïn versetzten 50 proc. Glycerinlösung, mischt gut durch einander und titrirt nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{20}$-Lauge, bis schwache Rothfärbung eintritt. Hierauf setzt man nochmals 20 ccm der Glycerinlösung zu und titrirt, falls die Röthung verschwindet, weiter, bis diese auf neuen Glycerinzusatz bestehen bleibt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $\frac{n}{20}$-Lauge ergiebt, mit dem Factor 0,0031 multiplicirt, das in der titrirten Menge Destillat enthaltene Borsäurehydrat. Sind neben Borsäure noch Borsäuresalze vorhanden, so bleiben dieselben nach diesem Verfahren in den Destillationsrückständen und können leicht aus denselben durch Methylalkohol extrahirt werden. Die

[1] Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 188—190.

Methode eignet sich auch zum qualitativen Nachweis der Borsäure und der Borate. *Hf.*

H. Le Chatelier. Ueber Lithiumborat[1]. — Da das Lithium hinsichtlich seiner specifischen Wärme und der Schmelzbarkeit seiner Verbindungen ein Analogon zu den Alkalien bietet, die Unlöslichkeit des Carbonates, Phosphates und Fluorides, sowie der Wassergehalt des Chlorides und des Nitrates es aber wieder den alkalischen Erden zur Seite stellt, hat Verfasser die Borate des Lithiums geprüft, um vielleicht hierdurch nähere Anhaltspunkte zu erlangen, ob das Lithium hinsichtlich seiner Analogie mehr zu den Erdalkalien oder den Alkalien neigt. Schmilzt man Borsäure mit Lithiumcarbonat zusammen, so gewinnt man ein einziges, einbasisches Borat. Es zeigt hierin das Lithium Analogie mit den Alkalien. Das *Lithiumborat* bildet trikline Blättchen. Im Augenblick des Festwerdens bläht sich das vorher geschmolzen gewesene Borat auf, in Folge von Entwickelung von Gasen, die in dem geschmolzenen Salze eingeschlossen waren. Das *Hydrat des Lithiumborates*, $Bo_2O_3 . Li_2O + 16 H_2O$, kann man durch Einwirkung von Wasser auf das anhydrische Borat gewinnen. Auf nassem Wege entsteht bei Einwirkung von Borsäure auf Lithiumcarbonat ein dem Borax analoges Biborat, dessen Isolirung wegen seiner grofsen Löslichkeit nicht gelang. Um aus dem geschmolzenen einbasischen Borat das Hydrat zu erhalten, trägt man ersteres am besten in siedendes Wasser ein, worin es sich löst. Nach dem Erkalten fallen dann die Krystalle des Hydrates aus. Die Dichte des Hydrates beträgt 1,397 bei 14,7°. Die Krystalle sind einachsig, rhomboëdrisch. Die Hydratationswärme $Bo_2O_3 . Li_2O$ (100 g) $+ 16 H_2O =$ festes Salz beträgt 43,4 Cal. Die Lösungswärme für das Hydrat in 10 Litern Wasser — 28,4 Cal. Die Verbindungswärme Bo_2O_3 (gelöst) $+$ LiOH (gelöst) in 10 Liter $2 \times 9,3$ Cal. Bo_2O_3 (gelöst) $+$ LiOH (gelöst) 7,8 Cal. Gegenüber dem Natriumborat erklärt sich die niedere Verbindungswärme des Lithiumborates wohl durch seine vorgeschrittene Dissociation. Das Hydrat des Lithiumborates schmilzt bei 47° in seinem Krystallwasser. Beim Kochen giebt das geschmolzene Salz allmählich sein Wasser ab. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung seiner verdünnten Lösungen ist 100. Aufschlufs über die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes in Wasser giebt eine vom Verfasser ausgeführte Curve. Beim Liegen an freier Luft verwittert das krystallisirte Salz, indem es gleichzeitig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. *Tr.*

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 17, 585—588.

Aluminium.

Julius Thomsen. Ueber das Atomgewicht des Aluminiums [1]). — Das Atomgewichtsverhältnifs Wasserstoff zu Sauerstoff hat der Verfasser früher dadurch bestimmt, dafs er das Gewicht des von einer gegebenen Menge Aluminium aus Kalilauge entwickelten Wasserstoffs feststellte und ferner das Gewicht des Sauerstoffs, welches zur Verbrennung dieses Wasserstoffs verbraucht wurde. Daraus läfst sich auch das Atomgewicht des Aluminiums berechnen; es sind aber einige Correctionen zu berücksichtigen, welche das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht beeinflussen, wohl aber das des Aluminiums. Das angewandte Aluminium enthielt 0,819 Proc. Silicium und 0,322 Proc. Eisen. Hierfür mufste das Gewicht des Wasserstoffs corrigirt werden. Wenn 1 g Aluminium in Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,2949 gelöst wird, so tritt eine Contraction von 0,56 ccm ein. Um so viel mehr Wasserstoff ist also nach der Entwickelung in dem gewogenen Apparate vorhanden und die Gewichtsabnahme des Apparates, die die Menge des entwickelten Wasserstoffs ergab, mufs um diesen Betrag corrigirt werden. Daraus ergiebt sich Al : H = 26,770. Wenn man analoge Correctionen an der früheren Bestimmung des Verhältnisses Aluminium zu Sauerstoff anbringt, erhält man Al : O = 26,992 : 16. Die Versuche von Mallet, welche ein anderes Atomgewicht ergeben hatten, sind mit einigen Fehlern behaftet. *Bdl.*

Julien. Procédé électrolytique de fabrication de l'aluminium pur [2]). — Wasserfreie Thonerde wird in einem aus Flufsspath, Chlornatrium, Alkalisilicat, Borsäure oder Natriumborat bestehenden Bad gelöst und durch den elektrischen Strom zersetzt. Dabei dient das eiserne Gefäfs, welches das Bad enthält, als Kathode, während die Anode aus Kohle besteht. *L. H.*

H. N. Warren. The Deposition of Aluminium from aqueous Solutions [3]). — Aus einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure, die mit einem grofsen Ueberschufs von Weinsäure und schliefslich noch mit einem solchen von Ammoniak versetzt ist, soll sich Aluminium gut elektrolytisch niederschlagen lassen. *Bs.*

Joseph W. Richards [4]) giebt unter dem Titel The Electro-Metallurgy of Aluminium eine Zusammenstellung der theoretisch

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 447—453. — [2]) Franz. Pat. Nr. 250110; Monit. scientif. [4] 10, 146. — [3]) Chem. News 73, 122—123. — [4]) J. Frankl. Inst. 141, 357—381.

möglichen und praktisch wirklich ausgeführten Processe, die Neues nicht enthält. *Ps.*

Minet[1]) besprach den *Proceſs der Aluminiumfabrikation* nach seinen in St. Michel ausgeführten Versuchen auf dem Zweiten internationalen Congreſs für angewandte Chemie zu Paris. Durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 70 Thln. Natriumchlorid und 30 Thln. Aluminiumnatriumfluorid mit 4000 Amp. und 7,5 Volt erhält man in der Stunde 1 kg Aluminium, also 75 Proc. Stromausbeute. Das Bad wird mit einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumfluorid, zeitweise auch mit etwas Kochsalz gespeist. Nach Minet soll die elektrolytische Reaction wesentlich auf der Zersetzung des Aluminiumfluorids beruhen. Dagegen hat man in Froges nie Fluor oder Fluorwasserstoff an der Anode bemerkt. Vielleicht entweicht nach Moissan das Fluor als geruchloses, indifferentes Kohlenstofffluorid. In dem obigen Bade tritt zwischen neuer und schon gebrauchter Kohle eine eben deutlich bemerkbare Potentialdifferenz auf. Sie ist beträchtlicher zwischen Kohle und Eisen und steigt zwischen Kohle und geschmolzenem Aluminium bis zu einigen Volt. Die täglichen Ausgaben betragen 0,011 Frcs. für die Pferdekraftstunde an den Bädern. *Ps.*

W. Borchers[2]) machte auf *ein bisher übersehenes Patent* von Bradley aus dem Jahre 1883 *zur Aluminiumgewinnung* aufmerksam. Nach demselben soll nicht nur die elektrolytische Zerlegung, sondern auch die dafür erforderliche Erhitzung bezw. Schmelzung des Elektrolyten ausschlieſslich durch den Strom bewirkt werden, indem das Erz ohne äuſsere Wärmezufuhr zunächst durch den Lichtbogen geschmolzen wird und dann die beim Durchgang des Stromes durch die Schmelze entwickelte Wärme die Masse in geschmolzenem Zustande erhält. Durch die Beseitigung der äuſseren Wärmezufuhr wird aber die in der Aluminiumfabrikation so viele Schwierigkeiten verursachende Frage nach einem geeigneten Material für das Schmelzgefäſs hinfällig; da beim obigen Verfahren die Erhitzung und Schmelzung innerhalb des Erzes erfolgt, kann einfach ein um die Elektroden aufgeschichteter Haufen desselben als Schmelzgefäſs dienen. *Wy.*

H. H. Partin[3]) patentirte ein *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumlegirungen*, besonders die Darstellung von Legirungen

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 169. — [2]) Daselbst, S. 453—455. — [3]) Chem. Ind. 20, 199; Engl. Pat. Nr. 21577.

von Wolfram mit Aluminium, wobei zunächst eine Hülfslegirung dargestellt wird. Zuerst schmilzt man Kupfer, Zinn und ein wenig arsensaures Kali zusammen, pulvert die Mischung, schmilzt sie mit Wolfram und Antimon zusammen und giebt die geschmolzene Mischung zu dem geschmolzenen Aluminium im Verhältnifs von 4 bis 10 Proc. je nach der gewünschten Festigkeit des Productes. An Stelle von Wolfram und Antimon kann Magnesium zugefügt werden; dabei wird eine Erhöhung der Festigkeit des Aluminiums erlangt. *Cr.*

K. Berg[1]) patentirte eine aus Aluminiumkupfer und Ferrochrom oder Chrom bestehende *Aluminiumlegirung*, welche sich durch Festigkeit, Schmiedbarkeit und grofse Härte auszeichnet. *Cr.*

J. R. Roman. Herstellung von Aluminiumlegirungen[2]). Engl. Pat. Nr. 21186. — Eine Legirung, die 98 Proc. Al, 1 Proc. Ni und 1 Proc. Wo enthält und neben den guten Eigenschaften des reinen Aluminiums noch eine grofse Zähigkeit und Elasticität besitzt, wird erhalten, wenn man entweder das Aluminium zuerst mit Nickel legirt und der Mischung dann Wolfram zufügt oder zuerst durch Verschmelzen von Aluminium mit Kryolith und Wolframsäure eine Aluminiumwolframlegirung bildet und diese dann mit Nickel legirt. *Br.*

J. R. Roman. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumlegirungen bezw. gekohltem Aluminium[3]). Engl. Pat. Nr. 17250. — Zur Carburirung des Aluminiums wird in 99 Thle. geschmolzenes Aluminium 1 Thl. Calciumcarbid in einer Aluminiumhülle eingetragen. Um das Calcium zu entfernen und eine Legirung von besonders vortheilhaften Eigenschaften zu erhalten, werden zu 84 Thln. dieser Mischung 16 Thle. einer zu je ein Drittel aus Nickel, Wolfram und Aluminium bestehenden Legirung zugesetzt; nach dem Verschmelzen bleiben Calcium, Silicium und Eisen als Schlacke am Boden des Tiegels. Das erhaltene Metall ist sehr hart, elastisch und zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt als Aluminium. *Br.*

L. Rürup. Ueber das Schmelzen von Aluminium[4]). — Verfasser berichtet, dafs das „Sacken“, welches geschmolzenes Aluminium beim Giefsen in die Form zeigt, nachläfst, wenn man der im Graphittiegel befindlichen Aluminiumschmelze circa 0,1 Proc. Stangenphosphor zusetzt. Dabei aber wird das Metall brüchig;

[1]) D. R.-P. Nr. 90723. — [2]) Chem. Ind. 20, 344. — [3]) Daselbst. — [4]) Chemikerzeit. 21, 415.

es läſst sich weder schmieden noch walzen. Ein schmiedbares und walzbares Product wird erhalten, wenn man Aluminium im Eisentiegel schmilzt und Rüböl auf die Oberfläche gieſst. Umschmelzen von Aluminium im Graphittiegel liefert ein Metall, welches beim Hämmern und Walzen Risse zeigt, und zwar diese Eigenschaft in um so höherem Grade besitzt, je öfter es im Graphittiegel umgeschmolzen worden ist. Da durch dieses Umschmelzen auch gleichzeitig Silicium von Aluminium aufgenommen wird, so ist wohl hierin der Grund für die Erscheinung zu suchen. Ob nicht auch gleichzeitig eine Oxydation des Aluminiums mitwirkt, sollen weitere Versuche entscheiden. *Br.*

Joseph W. Richard and John A. Thomson. Recent Determinations of the Electrical Conductivity of Aluminium[1]. — Die Verfasser erhalten als wahrscheinlichsten Werth der Leitfähigkeit des völlig reinen Aluminiums 66,0 bis 67,0 für Kupfer = 100 und als Temperaturcoëfficient zwischen 0 und 27° 0,00392. *Bs.*

T. H. Norton. The use of aluminium for condensers[2]. — Verfasser setzt die Vorzüge aus einander, die das Aluminium als Material für Kühlerröhren besitzt. Für die Destillation des Wassers leistet es in Bezug auf Reinheit des Destillates dieselben Dienste wie Zinn, ist aber leichter als letzteres und leitet die Wärme besser. Letztere Eigenschaft bedingt auch seine Anwendung bei der Destillation neutraler organischer Flüssigkeiten, besonders niedrig siedender, wie Aether. Um Aluminiumröhren zu biegen, füllt man sie mit geschmolzenem Blei und reinigt die gebogenen Röhren nach dem Entleeren durch mehrmalige Destillation mit Wasser. *Br.*

R. Kayser. Ueber Explosions- und Feuersgefahr bei der Bereitung und Aufbewahrung von Aluminiumbronzefarben[3]. — Verfasser hat wiederholt beobachtet, daſs Aluminiumbronzefarben sich in den Sedimentirkästen unter Wasserstoffentwickelung zu Aluminiumhydroxyd oxydiren. Diese Wasserzersetzung tritt nur ein oberhalb einer Temperatur von 25°. Langsam beginnend, wird sie in Folge der auftretenden Reactionswärme sehr stürmisch. Da in einem Sedimentirgefäſs ca. 6 kg vorhanden sind, welche ca. 7 cbm Wasserstoff entwickeln, so ist durch die Bildung so groſser Mengen von Knallgas die Möglichkeit für gefahrvolle Explosionen gegeben. Verschiedene unaufgeklärte Brände in Bronzefabriken dürften auf diese Weise entstanden sein. Selbst-

[1]) Chem. News 75, 217—218. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 153—155. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 93—94.

entzündung von Aluminiumbronzefarben wurde auch bei starkem Stofs oder bei starker Reibung beobachtet, wobei vielleicht geringe Mengen von anhaftendem Fett oder Benzin mit in Betracht kommen. Bei Bronzefarben aus Kupfer-Zink- oder Kupfer-Zinnlegirungen werden derartige Erscheinungen nicht beobachtet. *Mt.*

A. Y. B. Gomes[1]) arbeitet bei seinem Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit Aluminium oder Aluminiumlegirungen auf elektrischem Wege mit Aluminiumtartrat unter Zusatz von Halogeniden (5 bis 10 Proc.). Badtemperatur 26 bis 40°, Spannung 4 bis 10 Volt. *Ps.*

F. Neesen. Cuivrage de l'aluminium[2]). — Es werden die Unterschiede zwischen dem M. Dennstedt patentirten Verfahren zur Verkupferung von Aluminium von dem im Vorjahre zu dem gleichen Zweck von C. Margot angegebenen Verfahren besprochen. C. Margot[3]) macht ebenfalls einige Bemerkungen zu diesem Gegenstande. *L. H.*

D. Vitali. Ueber die Gegenwart des Natriums im Aluminium des Handels und eine sehr einfache Methode zum Nachweise desselben im letzteren[4]). — 0,2 bis 0,3 g des Aluminiums mischt man mit einer Auflösung von 0,05 g Quecksilbercyanid in 2 bis 3 ccm Wasser und läfst stehen, bis kein Gas mehr entweicht und eine trockene, graue Masse resultirt ist. Letztere wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt, worauf bei Gegenwart von Natrium (und Eisen) im untersuchten Aluminium ein Filtrat resultirt, welches an der Luft langsam, bei Zusatz eines Ferrisalzes sofort blau wird. Folgende Reactionen liegen dem Verfahren zu Grunde. Zunächst zersetzt das Aluminium das Wasser, der dabei auftretende Wasserstoff liefert mit dem Cyanquecksilber Blausäure und Quecksilber. Die Blausäure verbindet sich dann mit dem vorhandenen Natriumhydrat zu Cyannatrium, welches mit dem gegenwärtigen oder eventuell zugesetzten Eisen Ferrocyannatrium erzeugt. Letzteres giebt mit dem Thonerdehydrat das in Wasser unlösliche Ferrocyanaluminium. Die in der salzsauren Lösung des letzteren enthaltene Ferrocyanwasserstoffsäure liefert von selbst oder bei Zusatz von Ferrisalz Berlinerblau. *Brt.*

Ed. Defacqz. Ueber die Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legirungen[5]). — Um zu sehen, in welcher Form im Aluminium und in Aluminiumlegirungen Verunreinigungen ent-

[1]) Engl. Pat. Nr. 7205 vom 11. April 1894; Chem. Ind. 19, 14. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 1, 428. — [3]) Daselbst, S. 432. — [4]) Ann. chim. farm. 25, 159—160 (Ausz). — [5]) Compt. rend. 125, 1174—1177.

halten sind, liefs der Verfasser auf reines elektrolytisch dargestelltes Aluminium und auf eine 3 proc. Legirung mit Kupfer Salzsäure (in Concentrationen von 10 und 20 Proc.) und Königswasser einwirken, und untersuchte das von den Säuren Ungelöste. Beim Aluminium erwies sich der Rückstand als unreines Silicium; bei der Kupferlegirung wurde durch Einwirkung von Königswasser auch nur unreines Silicium erhalten, bei der Einwirkung von 10 proc. Salzsäure enthielt der Rückstand neben Si noch Cu, Fe Al; dieser Rückstand ist an der Luft sehr leicht oxydabel und wird von verdünnten Säuren auch schon theilweise gelöst. Die Natur der Verunreinigungen kann also auf diese Weise nicht bestimmt werden. *Br.*

Fr. Sibbers. Zur Analyse des Aluminiums [1]). — Der Gehalt des Aluminiums an Silicium wird nach Ansicht des Verfassers von den Analytikern zu niedrig angegeben, da sie das beim Lösen des Aluminiums in Salzsäure zurückbleibende Silicium allein und nicht den mit dem Wasserstoff entweichenden Siliciumwasserstoff berücksichtigen. Um diesen Siliciumwasserstoff nachzuweisen kann man den Wasserstoff durch eine erhitzte, schwer schmelzbare Glasröhre leiten; ist Siliciumwasserstoff zugegen, so wird er zersetzt und amorphes Silicium setzt sich in der Röhre ab. Verfasser hat den Siliciumwasserstoff auch so nachgewiesen, dafs er das Siliciumwasserstoff enthaltende Wasserstoffgas anzündete, wobei Kieselsäure und Wasser entstehen. Verfasser hat dieses Verhalten benutzt, um den Gehalt an Silicium annähernd zu bestimmen. Die Kieselsäure, die sich aufserhalb an dem Röhrchen ansetzt, an dem man die Flamme entzündet, wurde aus der Gewichtszunahme des Röhrchens bestimmt. Wenn dieses Verfahren auch noch recht viel zu wünschen übrig läfst, so zeigt es doch, dafs die bisherigen Angaben über den Siliciumgehalt des Aluminiums viel zu niedrig gegriffen sind. Im Durchschnitt fand Verfasser 0,3 Proc. Silicium. *Tr.*

Henri Moissan. Sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages [2]). — Der Verfasser hat das abgekürzte Verfahren zur Untersuchung von Aluminium nach Balland [3]) geprüft und gefunden, dafs der Rückstand beim Lösen mit 20 proc. Salzsäure nicht, wie Balland angiebt, nur aus Silicium, Kupfer und Kohle, sondern zu einem beträchtlichen Theile aus Eisen und nicht weiter untersuchten Bestandtheilen besteht. Balland untersuchte ferner

---

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 622. — [2]) Compt. rend. 125, 276—278. — [3]) Vgl. nachstehendes Referat.

die Aluminiumkupferlegirungen durch Lösen des Aluminiums in 10 proc. Salzsäure, wobei jedoch nach Moissan auch Kupfer in Lösung geht. Der Rückstand, welcher beim Lösen in 10 proc. Salzsäure unter Zusatz von 30 Tropfen Salpetersäure zurückbleibt, enthält auch noch Kupfer und Eisen aufser dem von Balland angegebenen Silicium und Kohlenstoff. Die Methode ist also unbrauchbar. *v. Lb.*

Balland. Essai des utensiles en aluminium [1]). — Die für den Gebrauch der Armee bestimmten Aluminiumgeräthe bestehen entweder aus reinem Aluminium oder aus einer Legirung von Aluminium mit 2 bis 3 Proc. Kupfer. Verfasser empfiehlt bei der Analyse dieser Geräthe folgende Verfahren. 1. Reines Aluminium. Zu 5 g des in kleine Stücke geschnittenen Metalles giebt man 50 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure und erwärmt, sobald die Gasentwickelung etwas nachgelassen hat, bis zum vollständigen Aufhören derselben, wobei die Temperatur immer unter 100° gehalten wird. Unter diesen Bedingungen wird Silicium, Kohlenstoff und Kupfer nicht angegriffen. Man filtrirt dieselben ab, wäscht aus und wägt. Um das Eisen zu bestimmen, wird die eine Hälfte des Filtrates und Waschwassers mit einer zum Lösen des Aluminiums genügenden Menge 10 proc. Kalilauge versetzt, eine halbe Stunde erhitzt und dann der Niederschlag auf dem Filter mit einigen Cubikcentimetern 5 proc. Salzsäure gelöst. Man giebt jetzt wieder überschüssige Kalilauge zu und bestimmt wie bekannt das Eisen. In der anderen Hälfte der obigen Lösung wird Eisen und Aluminium zusammen bestimmt. — 2. Legirung von Aluminium und Kupfer. Kupfer bleibt wie bei 1. ungelöst. Zur Bestimmung von Silicium und Kohlenstoff fügt man zu der wie bei 1. bereiteten Lösung 25 bis 30 Tropfen reine Salpetersäure und erwärmt mäfsig, wodurch das Kupfer gelöst wird, während Silicium und Kohlenstoff zurückbleiben. *Mt.*

M. C. Schuyten. Zerlegung von Wasser durch Aluminium [2]). — Nach Sainte-Claire-Deville wird Wasser auch bei höherer Temperatur durch Aluminium nicht zerlegt. Verfasser hat gefunden, dafs nach Zusatz von nur wenigen Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung kochendes Wasser unter Wasserstoffentwickelung stürmisch zersetzt wird, auch wenn keine Wärme mehr zugeführt wird. Ja sogar in der Kälte geht die Zersetzung weiter. Nach des Verfassers Ansicht dürfte die Wirkung des Kaliumpermanganats eine katalytische sein; die Oxydationswirkung

[1]) Compt. rend. **124**, 1313—1315. — [2]) Chemikerzeit. **20**, 129.

kommt kaum in Frage, da viel Kaliumpermanganat die Reaction beeinträchtigt. Andere Sauerstoff abgebende Salze üben diese Wirkung nicht aus. Wird dagegen Kaliumchlorat oder -perchlorat mit Aluminium geschmolzen, so wirkt dieses Gemisch nach beendeter Oxydation des Metalles ebenso wasserzersetzend. Dies deutet auf die Verwandtschaft zwischen Permanganaten und Perchloraten ebenso hin, wie der Isomorphismus ihrer Krystalle. Andere Metalle, wie Kupfer, Magnesium, Eisen, Blei, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Zink, zeigen nicht das gleiche Verhalten unter denselben Bedingungen, wie das Aluminium. *Ltm.*

Percy A. E. Richards. Action of mercury salts on aluminium[1]). — Verfasser hat die übrigens auch schon von anderen Forschern beschriebene Beobachtung gemacht, dafs Aluminiummetall von Quecksilber und seinen Salzen heftig angegriffen wird. Bringt man das Metall mit einem Quecksilbersalze in Berührung, spült es dann ab und trocknet, so bedeckt sich nach einigen Minuten das Metall mit zarten, weifsen Ausblühungen, die sich nach und nach immer weiter ausbreiten. Verfasser erklärt den Vorgang durch Bildung eines *Aluminiumamalgams*, das durch die Luftfeuchtigkeit zerlegt wird unter Bildung von weifsem *Aluminiumhydroxyd* und Quecksilber, das nun das Metall weiter angreift. Ein Stück, das einige Minuten mit $HgCl_2$ in Berührung war, dann abgespült und getrocknet wurde, verlor an feuchter Luft innerhalb einer Stunde 8 Proc. freies Aluminium. *Mr.*

D. Konowalow. Ueber das Amalgam des Aluminiums[2]). — Verfasser hat das als Reductionsmittel und zur Entwässerung von Alkoholen neuerdings empfohlene Aluminiumamalgam eingehender untersucht. Er hat sich zur Aufgabe gestellt, die Wirkung des Amalgams auf Wasser zur Ausarbeitung einer einfachen chemischen Methode zur Untersuchung der Natur der Lösungen zu benutzen. Das mit Alkohol, Aether und Petroläther gewaschene Amalgam, das vom Petroläther mittelst eines trockenen Luftstromes befreit ist, reagirt auf Alkohol, der nur wenig Wasser enthält, selbst beim Kochen nicht. Durch allmähliche Steigerung des Wassergehaltes im Alkohol kann man eine Lösung erhalten, auf die das Amalgam beim Kochen allmählich zu wirken beginnt unter Entwickelung von Wasserstoff und Ausscheidung eines unlöslichen Hydrates. Verfasser konnte nur bei einem Gehalt von 11,36 Proc. Wasser (im Mittel) beim Kochen der Lösung Entwickelung von Wasserstoff beobachten. Bei Essigsäure genügt ein Wassergehalt

[1]) Chem. News 74, 30—31. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 35, 328—329.

von 0,1 Proc., um die Wasserstoffentwickelung hervorzurufen. Die Menge des Wasserstoffs überwiegt hier die Menge des in der Essigsäure enthaltenen Wassers, eine unter solchen Umständen mit Aluminiumamalgam behandelte Essigsäure zeigte keine Veränderung in der Gefriertemperatur; besaſs jedoch die Essigsäure einen höheren Wassergehalt, so war eine Erhöhung des Gefrierpunktes, die auf die Bildung eines basisch essigsauren Aluminiumsalzes zurückzuführen ist, wahrzunehmen. *Tr.*

Victor Biernacki. Einige Bemerkungen über das Aluminiumamalgam[1]. — Die Amalgamirung des Aluminiums ist schon mehrfach beobachtet worden. Es geschieht dieselbe theils durch Berührung von Aluminium mit Quecksilber unter Einfluſs des elektrischen Stromes (mit oder ohne Gegenwart von Wasser), theils durch Behandeln des Aluminiums mit kaltem, am leichtesten aber mit siedendem Quecksilber oder dessen Dampf. Ebenso wie durch Erwärmung des Quecksilbers wird die Amalgamirung durch Anwendung des elektrischen Stromes beschleunigt, und zwar lediglich durch die an der Berührungsfläche beider Metalle auftretende Wärme. Nach Amalgamirung des Aluminiums treten Oxydationserscheinungen desselben auf, die man von der galvanischen Kette Hg–H_2O–Al herrührend annahm. Verfasser führt aber diese Erscheinung auf eine katalytische Wirkung des Quecksilbers zurück, da ganz geringe Mengen desselben die Oxydation des Aluminiums herbeiführen. In trockenem Zustande tritt keine Oxydation ein, an feuchter Luft wird das Fortschreiten derselben bald gehemmt durch gebildetes Aluminiumhydrat. In Wasser schreitet dieselbe so lange fort, als noch Quecksilber am Aluminium haftet, welches mit dem entstandenen Aluminiumhydrat nach und nach durch Strömungen im Wasser fortgeführt wird. *Ltm.*

Guntz und Masson[2] untersuchten die *Einwirkung von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf Aluminium.* — Wenn zur Darstellung von Aluminiumjodid Jod im Kohlensäurestrome über Aluminiumpulver geleitet wird, tritt häufig starkes Erglühen ein, indem Absorption von Kohlensäure stattfindet; mit Kohlenoxyd ist die Einwirkung noch heftiger; dagegen tritt bei Anwendung von Wasserstoff keine Feuererscheinung ein. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Aluminium entsteht *Aluminiumcarbid*, Al_4C_3[3]; Kohlenoxyd wirkt nach der Gleichung $Al_6 + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$; ist Aluminiumjodid oder -chlorid anwesend, tritt die Verbrennung

[1] Ann. Phys. 59, 664—667. — [2] Compt. rend. 124, 187—190. — [3] Vgl. Frank, Bull. soc. chim. 2, 44.

leichter ein und man kann in dieser Weise leicht gröfsere Mengen von Aluminiumcarbid darstellen. Auch andere anorganische Reactionen werden durch die Gegenwart von Aluminiumchlorid erleichtert; besonders wird die Bildung von Carbiden dadurch gefördert. *Cr.*

Thomas B. Stillmann. The action of nitric acid upon aluminium and formation of aluminium nitrate[1]). — Verfasser zeigt, dafs die Einwirkung von Salpetersäure auf Aluminium sowohl von der Stärke der Säure, wie auch von der Form, in welcher das Aluminium vorliegt, abhängt. Eine Säure vom spec. Gew. 1,15 greift Drehspäne von Aluminium stärker an als concentrirte Säure vom spec. Gew. 1,45. Gröbere Stücke von Aluminium werden erheblich langsamer angegriffen und dicke Platten von Aluminium sind gegen kalte Salpetersäure so gut wie vollkommen widerstandsfähig. Es gelang auch dem Verfasser, durch Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 bei 100° auf Aluminiumdrehspäne das Nitrat $Al_2(NO_3)_6 . 18 H_2O$ zu erhalten, das bisher noch nicht durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Aluminium erhalten worden ist. *Br.*

Franke S. Havens. The separation of Aluminium and Beryllium by the action of hydrochloric acid[2]). — Die neue Methode beruht darauf, dafs $AlCl_3 . 6 H_2O$ in einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und wasserfreiem, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Aether unlöslich ist. Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, wurden Lösungen von reinem Aluminiumchlorid und Berylliumchlorid zusammengegossen, eine Mischung von Salzsäure und Aether hinzugefügt und die Flüssigkeit bei 15° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach nochmaligem Zusatz von Aether und Sättigen mit Chlorwasserstoff wird der krystallinische Niederschlag von Aluminiumchlorid durch ein Asbestfilter zurückgehalten, gewaschen, bei 150° getrocknet, mit einer Lage von reinem Quecksilberoxyd überschichtet und geglüht. Die so gefundene Menge Al_2O_3 stimmt mit der Menge Aluminiumchlorid in der ursprünglichen Lösung vollkommen genügend überein. Im Filtrat wird das Beryllium bestimmt, indem man die Lösung vorsichtig zur Trockne dampft, wenige Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzufügt und glüht. Die so gefundene Menge BeO stimmt mit dem Gehalt der ursprünglichen Berylliumchloridlösung vollkommen genügend überein. Der Arbeit sind eine Reihe von Beleganalysen beigegeben. *Hz.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 711—716. — [2]) Sill. Am. J. [4] **4**, 111—114.

C. Glaser. Ueber die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde[1]). — Während das Reagens aus fast neutralen Eisenoxydsalzlösungen in der Kälte nichts abscheidet, fällt es in der Siedehitze das gesammte Eisen aus. Das niederfallende Ferrihydrat würde etwa gegenwärtige Phosphorsäure nicht mit niederreifsen, doch mufs es in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit durch Nitroso-β-naphtol oder durch Schwefelammonium in citronen- oder weinsäurehaltiger ammoniakalischer Lösung gefällt werden u. s. w., um das Eisenoxyd in wägbarer Form zu erhalten. Wenn es sich um die Trennung von Eisenoxyd und Thonerde in Abwesenheit von phosphorsaurem Calcium und Kieselsäure handelt, so neutralisirt man annähernd mit Ammoniak, versetzt in der Kälte mit Natriumhyperoxyd und kocht kurze Zeit, wobei die Thonerde im Filtrat verbleibt. *Brt.*

Henri Lasne. Ueber die Bestimmung der Thonerde in Phosphaten[2]). — Durch eine Abhandlung von Grueber[3]) über die Bestimmung der Thonerde nach einer Modification der Glaser-schen Methode sieht sich Verfasser veranlafst, seine früher[4]) veröffentlichten Arbeiten nochmals ausführlich zu erörtern. Die von v. Grueber vorgeschlagenen Aenderungen scheinen, wie Verfasser nachweist, wenig glücklich gewählt zu sein. *Mt.*

von Grueber. Ueber die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten[5]). — Verfasser erkennt die Vorzüge der Lasne'schen Methode, auf die er durch die neue Veröffentlichung von H. Lasne[6]) aufmerksam gemacht wurde, an. *Mt.*

Ch. F. Mabery und O. T. Klooz. Zusammensetzung amerikanischer Kaoline[7]). — Die Zusammensetzung der letzteren wurde mit derjenigen der Kaoline der berühmtesten Vorkommen in Deutschland verglichen, um zu erforschen, ob jene für die Fabrikation von Porcellan geeignet seien. Diese Frage bejaht der Verfasser. *Brt.*

Richard Escales. Ueber die Darstellung von Aluminiumchlorid[8]). — Der vom Verfasser vorgeschlagenen Methode zur Darstellung von Aluminiumchlorid, die eine Vereinfachung des bekannten Gattermann'schen Verfahrens bedeutet, liegt die Beobachtung zu Grunde, dafs die Bildung von $AlCl_3$ erfolgt, wenn man über erwärmtes Aluminium HCl ohne äufsere Wärmezufuhr leitet — eine Erscheinung, die durch die Wärmetönung der Reaction

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 678. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 276—278. — [3]) Daselbst 1896, S. 761. — [4]) Compt. rend. 121, 63. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 278—279. — [6]) Daselbst, S. 276—278. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 909—915. — [8]) Ber. 30, 1314—1317.

plausibel gemacht wird. Der Verfasser benutzt eine zweifach tubulirte, auf einer Glasplatte luftdicht stehende Glasglocke, in die er einen Asbestteller mit einer dünnen Schicht von Aluminiumstückchen hineinbringt; es wird dann Salzsäuregas durch die Glocke geleitet und, nachdem die Luft verdrängt ist, ein fast bis zum Schmelzen erhitztes Aluminiumstückchen zum Einleiten der Reaction hineingeworfen. Die Reaction geht dann von selbst weiter und ist bei Anwendung von 20 g Aluminium in etwa zwei Stunden beendet. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. der Theorie. *Br.*

L. Frank[1]) berichtete über *Stickstoffaluminium*, seine Darstellung und Verhalten. Durch Vermischen von feinem Aluminiumpulver in einem bestimmten Verhältnifs mit gepulvertem Calciumcarbid und Erhitzen des Gemisches über einer Gebläseflamme zeigt sich zuerst eine bläuliche Flamme, dann wird die Masse rothglühend und plötzlich tritt blendendes Glühen ein, wobei ein grauweifses bis graugelbes Product erhalten wird, welches mit kochendem Wasser langsam, mit Alkalien rasch Ammoniak entwickelt. Der Stickstoffgehalt hängt von dem angewandten Mischungsverhältnifs ab; das erhaltene Product enthielt 15 bis 20 Proc. Stickstoff. Durch Erhitzen von Aluminiumpulver mit gelöschtem, trockenem Kalk entsteht ebenfalls ein stickstoffreiches Gemenge, welches vielleicht als Dünger verwerthet werden kann. *Cr.*

H. Loyer. Synthèse de l'alumine cristallisée par l'action du chlore sur un aluminate alcalin[2]). — Wenn man in einer Porcellanretorte Natrium- oder Kaliumaluminat unter Zusatz von etwas Chromoxyd im Chlorstrom erhitzt, so erhält man krystallisirte Thonerde von der Form des Rubins nach der Gleichung: $Al_2O_3 . Na_2O + 2Cl = Al_2O_3 + 2NaCl + O$. Das Chlor wirkt also in diesem Falle ebenso als Mineralisateur, wie die Salzsäure bei dem bekannten Versuch von Debray. *L. H.*

A. de Schulten. Ueber die Darstellung des Hydrargillits[3]). — Aluminiumoxydhydrat wurde in mefsbaren Krystallen vom Verfasser in der Weise erhalten, dafs er 25 g Handelsaluminium in 400 ccm Wasser, welches 75 g NaOH enthielt, auflöste, das während der Reaction verdampfte Wasser wieder von Neuem ersetzte, vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd filtrirte, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzte und über die Oberfläche einen langsamen Kohlensäurestrom leitete. Nach acht bis zehn Stunden begann die Krystallisation des $Al_2(OH)_6$ in glänzenden, mono-

[1]) Chemikerzeit. 21, 263. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 345. — [3]) Bull. Soc. Franç. Min. 19; Chem. Centr. 68, I, 1218.

klinen Prismen, die in ihrem äufseren Habitus dem natürlichen Hydrargillit nahe kommen. Bei schneller Krystallisation wurden kleine Krystalle erhalten, deren Flächen dieselben Flecken zeigten, wie sie am natürlichen Mineral beobachtet worden sind. *Br.*

Gustav Rauter. Verwendung von Bauxit in der chemischen Technik[1]. — Verfasser berichtet im Wesentlichen über verschiedene technisch anwendbare Verfahren zur Gewinnung verhältnifsmäfsig reiner Aluminiumpräparate aus dem natürlichen Bauxit. Eisenärmere Bauxitsorten werden schwach geglüht, um die organischen Bestandtheile zu zerstören, dann das Aluminium sammt dem Eisen durch Schwefelsäure ausgezogen und in der schwefelsauren Lösung das Eisen durch Ferrocyankalium gefällt. Eisenreichere Sorten werden entweder auf trockenem Wege durch Soda aufgeschlossen und das Natriumaluminat in dem wässerigen Auszuge durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Hineintragen von Aluminiumhydroxyd (welches Natriumaluminat in Natriumhydroxyd und Thonerdehydrat spaltet) in unlösliches Aluminiumhydroxyd verwandelt, oder sie werden unter Druck mit wässeriger Natronlange ausgezogen und dann der Auszug in derselben Weise weiter verarbeitet. Das Aluminiumhydroxyd wird dann entweder auf metallisches Aluminium verarbeitet oder in schwefelsaures und essigsaures Aluminium übergeführt. Andere Verfahren, den Bauxit nutzbar zu machen, haben keine gröfsere Verbreitung gefunden. *Br.*

R. Helmhacker. Die Benutzung des Bauxits zu Thonerdesulfat[2]. — Das für die Papierindustrie wichtige Thonerdesulfat kann aus dem Bauxit durch directes Lösen in Schwefelsäure und nachträgliches Erstarren erhalten werden; es enthält dann Eisen und Kieselsäure als Verunreinigungen; der Gehalt an Fe_2O_3 darf aber 7 Proc. und an SiO_3 13 Proc. nicht übersteigen. *Br.*

D. A. Peniakoff. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsulfid und Doppelsulfiden desselben mit anderen Metallen[3]. Engl. Pat. Nr. 7273. — Trockenes Aluminium, gemengt mit sauerstoffhaltigen Salzen (wie Sulfaten, Phosphaten, Chromaten, Manganaten), wird bei hoher Temperatur in verschlossenen Gefäfsen mit Dämpfen von Kohlenoxysulfid behandelt. *Br.*

D. A. Peniakoff. A process of manufacture of Sulphide of Aluminium which may or may not be combined with other Sulphides (or Sulphurets) [obtaining Aluminium][4]. Engl. Pat. Nr. 11555.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 228. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 14. — [3]) Chem. Ind. 20, 199. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 445.

— Das Verfahren besteht darin, dafs wasserfreie Aluminiumsalze (z. B. Halogensalze) — auch Doppelsalze — mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden zusammengeschmolzen werden (unter Zusatz eines Halogenmetalles als Flufsmittel) und das gebildete Aluminiumsulfid' etweder auf chemischem Wege (d. h. durch reducirende Gase) oder durch den elektrischen Strom in derselben Schmelze zu Aluminium reducirt wird. Der Procefs läfst sich ohne Unterbrechung continuirlich gestalten, wenn man der Schmelze von Zeit zu Zeit Aluminiumsulfat und Kohle zusetzt. *Br.*

D. A. Peniakoff. Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums [1]). D. R.-P. Nr. 94845. — Das nach D. R.-P. Nr. 80063 durch Wechselwirkung zwischen Bauxit, Natriumsulfat und Kohle erhaltene rohe Natriumaluminat wird ausgelaugt, eingedampft, mit Kohle oder Theer gemischt, zur vollkommenen Trockenheit erhitzt, in Stücke geschlagen und der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffoxysulfid- oder Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt, bis noch Schwefelsäure oder Kohlensäure entwickelt wird. Das Product kann dann leicht zu Aluminium reducirt werden — sowohl auf chemischem wie auch elektrolytischem Wege. *Br.*

Harry C. Jones und E. Mackay. A Contribution to the Study of Water Solutions of some of the Alums [2]). — Die sehr gründliche Arbeit bespricht zunächst die verschiedenen Methoden, welche festzustellen gestatten, ob in der wässerigen Lösung eines Doppelsalzes dieses in seine Componenten gespalten oder als solches vorhanden ist [Diffusion, Wärmetönungen, Volumänderungen, Löslichkeit, Elektrolyse, Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigungen]. Zu den eigenen Versuchen werden die beiden letzteren Methoden, die Messung der Leitfähigkeiten und Gefrierpunktsdepressionen herangezogen. Die Leitfähigkeitsmessungen ergeben, dafs die Alaune in verdünnter Lösung ein Leitvermögen zeigen, das sehr nahe mit dem aus den Componenten berechneten übereinstimmt, so dafs der Complex in solchen Lösungen als fast völlig gespalten zu betrachten ist. In concentrirteren Lösungen findet erheblicher Rückgang gegenüber den für das Gemisch berechneten Leitfähigkeiten statt, so dafs hier also nur theilweise Dissociation stattfindet. Die Gefrierpunktsbestimmungen sind hiermit im Einklange. *Bs.*

D. A. Peniakoff. Verfahren zur Darstellung von Alkalialuminaten [3]). D. R.-P. Nr. 93952. — Ein Gemisch von thon-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 739. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 83—118. — [3]) Patentbl. 18, 658.

erdehaltigem Material (Bauxit) mit Alkali- oder Erdalkalisulfat wird unter Zusatz von nur so viel Kohle geglüht, dafs die Gesammtschwefelmenge in Schwefeldioxyd übergeführt und kein Sulfid gebildet wird, das eine Verunreinigung der Aluminatlauge durch lösliche Schwefeleisenverbindungen zur Folge hätte, wie dies bisher der Fall war, wenn nach diesem Verfahren mit einem Ueberschufs an Kohle gearbeitet wurde. *Br.*

Compagnie générale d'alumine. Traitement nouveau en perfectionné de minerais alumineux applicable également aux matières silicenses[1]). Franz. Pat. Nr. 255451. — Wird Aluminiumoxyd mit Alkalisulfid bei Gegenwart von Wasserdampf erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung $2\,Al_2O_3 + 4\,Na_2S + 3\,H_2O = Al_2O_3Na_6 + 3\,H_2S$ das Alkalialuminat neben Schwefelwasserstoff. Wird aufser Alkalisulfid noch Alkalisulfat genommen oder geht man direct von Alkalisulfat und Kohle aus, so entsteht nach der Gleichung $8\,Al_2O_3 + 9\,Na_2S + 3\,Na_2SO_4 + H_2O = 4\,Al_4O_9Na_6 + H_2O + 12\,S$ statt Schwefelwasserstoff Schwefel. Das Alkalialuminat wird durch Wasser ausgelaugt und das Aluminiumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Um metallisches Aluminium zu erhalten, wird ein zu Briquetts geformtes Gemisch von Thonerde und Koks bei höherer Temperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gebildete Aluminiumsulfid mit wenig Bleisulfid und viel Bleisulfat gemengt und zur hellen Rothgluth erhitzt; dabei wird unter Entwickelung von SO_2 metallisches Blei gebildet und das Aluminiumsulfid durch das Blei zu Aluminium reducirt. Das gebildete Bleisulfid setzt sich dann in derselben Weise weiter mit Bleisulfat um und der Procefs geht bis zum völligen Verbrauch des Aluminiumsulfids vor sich. *Br.*

D. A. Peniakoff. Verfahren zur Darstellung von Baryumaluminat[2]). D. R.-P. Nr. 93857, Zusatzpatent zu Nr. 80063. — Das durch das Hauptpatent geschützte Verfahren zur Darstellung von Alkalialuminat läfst sich auch ausdehnen auf die Gewinnung von Baryum- und Strontiumaluminat, indem man anstatt Alkalisulfat und Schwefelalkali die entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen auf die Thonerde einwirken läfst. An Stelle des Baryum- und Strontiumsulfids kann auch Pyrit benutzt werden. *Br.*

William C. Day. The action of carbon dioxide upon sodium aluminate and the formation of basic aluminium carbonate[3]). —

[1]) Monit. scientif. **11**, 3. — [2]) Patentbl. **18**, 658. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 707—728.

Allgemein wird angenommen, dafs keine Carbonate des Aluminiums existiren. Die vom Verfasser beschriebenen Versuche zeigen nun, dafs unter gewissen Bedingungen aus Natriumaluminatlösungen mit Kohlensäure Niederschläge erhalten werden, die mehr Kohlensäure enthalten, als an die vorhandene Menge Natrium — selbst in Form von Bicarbonat — gebunden sein könnte. Das gesammte Natrium aus solchen Niederschlägen zu entfernen, gelang nicht. Natürliches Eisenaluminiumphosphat wurde mit Wasser, Kalk und Natriumcarbonat zu einem Brei angerührt, filtrirt, ausgewaschen und in das Filtrat, welches kein Eisen, keinen Kalk und keine Phosphorsäure enthielt, Kohlensäure eingeleitet. Der entstehende Niederschlag wurde mit Wasser so lange decantirt, bis im Waschwasser weder mit Phenolphtaleïn, noch durch Eindampfen Natrium nachgewiesen werden konnte. In allen Fällen zeigte sich, dafs sich die Thonerde erst schnell absetzte, beim weiteren Auswaschen geschah das Absetzen langsamer, dann aber wieder schneller. Im Niederschlage wurde Wasser und Kohlensäure (durch Glühen und Auffangen in Natronkalk und Chlorcalcium), Aluminium (durch Auflösen eines Theiles des Niederschlages in Säure und Fällen mit Ammoniak) und Natrium (durch Eindampfen des Filtrats vom Aluminium mit Schwefelsäure) bestimmt. Abgesehen von einigen wenigen Fällen wurde stets das Eingangs erwähnte Resultat erhalten. Die Niederschläge waren immer etwas körniger wie reine Thonerde. Das von J. H. und G. Gladstone untersuchte Mineral Hovit scheint auch kein Bicarbonat des Calciums zu enthalten, sondern ein Doppelcarbonat von Aluminium und Calcium zu sein. *Br.*

G. Friedel. Sur un chloroaluminate de calcium hydraté [1]. — Durch Erhitzen von gefälltem Aluminiumhydroxyd, Chlorcalcium und Kalk mit Wasser auf 400 bis 500° — oder besser durch Erhitzen von krystallisirtem Chloraluminium (mit $12 H_2O$) und Aetzkalk — erhielt der Verfasser eine in kalkähnlichen Lamellen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3 CaO . CaCl_2 . 6 H_2O + 4 H_2O$. Die vier getrennt geschriebenen Moleküle Wasser entweichen bei 105°, das übrige Wasser erst bei Rothgluth. An der Luft nimmt die bei 105° entwässerte Substanz wieder Wasser auf. Der Körper ist besonders in krystallographischer Beziehung interessant; während die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur dem monoklinen System angehören, werden sie beim Erwärmen auf 36° hexagonal, was sich bequem auf optischem Wege verfolgen

[1]) Bull. Soc. Franç. Min. 20, 122—136.

läfst. Beide Modificationen besitzen dieselbe Dichte, und daraus schliefst der Verfasser, dafs wir es hier nicht mit einer Allotropie im chemischen Sinne zu thun haben (indem die Anordnung der chemischen Moleküle innerhalb der Krystallmolekeln eine Aenderung erfährt), sondern dafs hier eine Beweglichkeit der Krystallmolekeln um ihren centralen Schwerpunkt vorhanden ist, eine Erscheinung, für welche Mallard eine Theorie gegeben hat und die auch schon in anderen Fällen, z. B. beim Boracit, beobachtet worden ist. *Br.*

L. Bucca und G. Oddo. Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani [1]. — Verfasser wollen durch das Studium der Mikrostructur dreier Cemente einen Beitrag zu dieser von Le Chatelier angewendeten Untersuchungsmethode liefern. Ueber die chemische Untersuchung der drei Cemente berichteten bereits G. Oddo und Manzella [2]. Verfasser kommen zu dem Schlufs, dafs die von Le Chatelier angegebene Mikrostructur nicht dem allgemeinen Typus der Cemente entspricht. *Bm.*

Spencer B. Newberry and W. B. Newberry. The constitution of hydraulic cements [3]. — Wie Le Chatelier gefunden hat, besitzt der Cement die besten Eigenschaften, wenn die Mengenverhältnisse des Kalks, der Thonerde und der Kieselsäure so gewählt werden, dafs auf jedes Molekül SiO_2 und auf jedes Molekül Al_2O_3 3 Mol. CaO kommen, d. h. wenn wir es mit einem Gemisch von Molekülen $3CaO.SiO_2$ und $3CaO.Al_2O_3$ zu thun haben. Verfasser prüften, wie sich die reinen Kalkaluminate und Kalksilicate verhalten; sie fanden, dafs ein Silicat mit $3CaO$ sehr gute Eigenschaften besitzt, während ein Silicat mit $3^1/_2$ Mol. CaO nicht mehr volumbeständig ist. Von den Kalkaluminaten ist das Aluminat mit $2CaO$ volumbeständig und erhärtet gut. Bei $2^1/_2$ Mol. CaO geht die Volumbeständigkeit schon verloren. Für die Zusammensetzung der besten Cemente ergiebt sich somit die Zusammensetzung $x(3CaO.SiO_2) + y(2CaO.Al_2O_3)$, wenn der Gehalt an Thonerde zwischen 2 und 12 Proc. variirt; und der Kalkgehalt in einem Cement der günstigsten Zusammensetzung läfst sich leicht berechnen, wenn man den Procentgehalt an Kieselsäure mit 2,8 multiplicirt und den mit 1,1 multiplicirten Gehalt an Thonerde hinzuaddirt. Verfasser untersuchten ferner die Rolle und den Einflufs des Eisens, der Magnesia und der Alkalien. Eisenoxyd verhält sich zwar dem Kalk gegenüber genau so wie

[1] Gazz. chim. ital. 26, II, 549—554. — [2] Daselbst 25, II, 101. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 16, 887—894.

Thonerde, da aber der Eisengehalt der Thone nur ein geringer ist, so braucht man keine besondere Rücksicht darauf zu nehmen. Die Magnesia verhält sich ganz abweichend vom Kalk, indem sie sich beim Erhitzen weder mit Kieselsäure, noch mit Thonerde verbindet. Die Menge des zuzusetzenden Thones muſs daher bei der Cementbereitung so berechnet werden, als ob Magnesia gar nicht vorhanden wäre. Die Alkalien spielen beim Brennen des Cements gar keine Rolle. *Br.*

Schuljatschenko. Verhalten von Portlandcement gegen Seewasser[1]). — Verfasser unterwirft einer Kritik die von Michaelis[2]) mit Portlandcement angestellten Versuche und daraus gezogenen Schluſsfolgerungen. Michaelis hatte gezeigt, daſs die allmähliche Zerstörung von Seebauten darauf zurückzuführen sei, daſs die Portlandcemente mit Kalk überladen seien. Bei der Berührung mit Meerwasser bildet nämlich dieser Kalk — hauptsächlich durch Wechselwirkung mit Magnesiumsulfat — Gyps und Magnesiumhydroxyd, daneben noch die complicirte Verbindung $(Al_2O_3)3CaO + 5CaSO_4 + nH_2O$. Um die schädliche Wirkung des überschüssigen Kalks zu neutralisiren, empfahl Michaelis Zusatz von natürlichen oder künstlichen Puzzolanen zu Portlandcement, und um die Menge dieses überschüssigen Kalks zu bestimmen, lieſs er auf eine gesättigte Kalklösung Kieselsäure, Eisenoxyd und Aluminiumoxyd wirken und bestimmte die maximale Menge Kalk, die von diesen Säurebildnern gebunden werden kann. Schuljatschenko zeigt nun, daſs die experimentelle Untersuchung Michaelis' erstens vom wissenschaftlichen Standpunkt nicht einwandsfrei ist — wegen der Unzulänglichkeit analytischer Methoden, Kalkhydrosilicat neben freiem Kalk zu bestimmen — ferner, daſs die bei Laboratoriumsversuchen erhaltenen Resultate (die mit der Theorie von Michaelis in Uebereinstimmung sind) mit dem wirklichen Verhalten des Portlandcements im Seewasser nicht zu stimmen brauchen, da im letzteren Falle noch Umstände und Bedingungen hinzutreten, die von sehr groſsem Einfluſs sind; namentlich ist es die schützende Wirkung des Seeschlammes, der in alle Poren der Cementblöcke eindringt und sie ganz undurchdringlich macht. Beobachtungen, die der Verfasser eine lange Reihe von Jahren im Seehafen von Odessa gemacht hat, bestätigen dies, und er glaubt daher, daſs ein Zusatz von Traſs zu Portlandcementen, wie es Michaelis empfiehlt, nicht unbedingt nothwendig sei. *Br.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 380—384. — [2]) Fischer's JB. 1896, S. 744.

M. Gary. Trafsprüfung [1]). — Das Verfahren basirt auf der Thatsache, dafs seither kein guter Trafs mit weniger als 7 Proc. *Hydratwasser* aufgefunden worden ist, während die wichtigsten Fälschungsmittel viel weniger Hydratwasser enthalten. Man bestimme daher zunächst den Gewichtsverlust durch Trocknen im Wasserbadtrockenkasten, wobei das hygroskopische Wasser fortgeht, und ermittele dann den Glühverlust über dem Gebläse, um aus der Differenz der beiden Gewichtsabnahmen die Menge des Hydratwassers abzuleiten, welche auf den von Hygroskopicität befreiten Trafs zu berechnen ist. Es werden die Analysen einiger Trafssorten mitgetheilt. *Brt.*

H. Puchner. Ueber Lazurit- und Ultramarinbildung [2]). — Beim Glühen der Verdampfungsrückstände wässeriger Auszüge von Kalkhumus, Gyps, Aluminiumsilicaten und Kochsalz enthaltender Bodensorten bildet sich Ultramarin. Diese Rückstände entwickeln mit Salzsäure dann nach dem Glühen Schwefelwasserstoff, wobei sich hydratische Kieselsäure abscheidet. Die Abwesenheit oder der geringe Gehalt an Nitraten scheint diese Bildung zu begünstigen. Die Lösung der Aluminiumsilicate soll nach dem Verfasser durch Salzsäure, welche durch Humussäure aus dem Kochsalz frei gemacht worden ist, bewirkt werden, während auch das gebildete Natriumhumat durch Doppelsalzbildung sich an dieser Lösung betheiligen soll. *v. Lb.*

Eisen.

Darstellung und Analyse.

E. Servais und P. Gredt [3]) patentirten ein Verfahren zur directen Erzeugung von *Eisenschwamm aus Eisenerzen*; wenn diese phosphorhaltig sind, werden sie, um nur das Metall und nicht auch den Phosphor zu reduciren, mit Kohlen gemischt und in das Gemenge, welches auf Dunkelrothgluth erhitzt worden ist, leitet man dann Wasserdampf; dadurch entsteht Wassergas, welches das Eisen, aber nicht den Phosphor reducirt; auch kann man Erz und Kohle schichtenweise erhitzen und den Wasserdampf zuerst in die Kohle leiten. *Cr.*

A. J. Rossi. Verarbeitung titanhaltiger Eisenerze [4]). — Verfasser beschreibt in Fortsetzung seiner Versuche über Ver-

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 12, 85—86 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 196—200. — [3]) D. R.-P. Nr. 91602. — [4]) Eng. and Min. J. 64, 550; Chemikerzeit. 21, Rep. 302.

schmelzung titanhaltiger Erze (Chemikerzeit. 20, Rep. 146) die Erfahrungen, die er beim Verschmelzen von Titanerzen mit stark phosphorhaltigen Erzen gesammelt hat. Es zeigte sich, dafs, während letztere für sich verhüttet ein phosphorhaltiges brüchiges Eisen geben, man durch Zusatz von titanhaltigem Erz ein titan- und phosphorhaltiges Roheisen von sehr zäher Beschaffenheit erhält. Durch Zusatz von Apatit kann man den Phosphorgehalt im Roheisen bis zu 3,36 Proc. steigern, ohne dafs dabei die guten Eigenschaften des Eisens verloren gehen. Der Titangehalt betrug dabei 0,47 Proc. Da in Nordamerika grofse Lager von titanhaltigem Eisenerz vorhanden sind, so kann das Verfahren auch für den Grofsbetrieb Wichtigkeit erlangen. *Br.*

B. H. Thwaite[1]) berichtet *über das Schmelzen von Stahl und Eisen in Tiegeln mittelst Elektricität.* Die bestehenden Ofenschmelzmethoden geben nur 3,09 Proc. Nutzeffect, die elektrischen Verfahren dagegen 16,05 Proc. und, wenn die elektrischen Generatoren durch Gasmaschinen angetrieben werden, sogar 18 Proc. Besonders werthvoll ist die Concentration der Wärme im elektrischen Bogen, dessen Temperatur auf ca. 7000° veranschlagt wird. In den Schmelzöfen nach Verfassers System wird durch die reducirende Kohlenoxydatmosphäre Oxydation und Schlackenbildung vermieden und das Metall in Folge Verflüchtigung der Metalloide gereinigt. Die Zeit der Schmelzung hängt vom Potential der elektrischen Energie ab, beträgt aber für einen mittleren Graphittiegel, der länger hält als in gewöhnlichen Tiegelöfen, nur 20 Minuten. Es werden schwach gespannte (50 bis 70 Volt), aber starke (2000 bis 1500 Amp.) Ströme verwendet. Für 10 bis 15 Schmelztiegel genügen 100 Pferdekräfte. Zur Erzeugung von 1 Tonne Tiegelstahl sind bei gröfseren Anlagen 76 bis 102 kg guter Kohle nöthig. *Ps.*

F. Schotte[2]) patentirte ein Verfahren zur *Entschwefelung von Flufseisen.* Schwefelhaltiges Flufseisen wird in der Giefspfanne oder der Gufsform mit Ziegeln behandelt, welche aus Kohlen und Kohlehydrat bestehen und aufserdem gepulvertes Ferromangan enthalten. Unter gleichzeitiger Kohlung des Eisens wird dabei der Schwefel als Calcium-Mangandoppelsulfid gebunden. *Cr.*

Josef Heibling[3]) beschreibt eine *Verbesserung in der elektro-*

---

[1]) Iron and Coal Trades Rev. 1896, p. 159; Ref.: Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 293; Chemikerzeit. 20, Rep. 198. — [2]) D. R.-P. Nr. 90879. — [3]) Engl. Pat. Nr. 18487 von 1895; Chem. Soc. Ind. J. 15, 726; D. R.-P. Nr. 86503 vom 12. Juli 1895; Franz. Pat. Nr. 248699 vom 6. Juli 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 80.

lytischen Herstellung von Ferromangan, *Ferrochrom*, *Ferroaluminium*, *Ferronickel und anderen Eisenlegirungen*, die besonders auf arme oxydische Erze anwendbar ist. Sie werden im Gemenge mit 3 Mol. Kohlenstoff und 1 Mol. Aetzkalk in einem elektrischen, mit Kohlenplatten ausgelegten Schachtofen, der die negative Elektrode bildet und auf dessen beweglicher Sohle eine Eisenplatte liegt, reducirt, so dafs eine Schlacke von Calcium- und Siliciumcarbid erhalten wird. Ist überschüssiges Silicium vorhanden, so wird der Beschickung noch Flufsspath zugesetzt. *Ps.*

Eine Darstellung von *Legirungen von Eisen mit Chrom, Wolfram*, *Molybdän oder dergleichen* wurde von „The electrometallurgical company limited, London, patentirt [1]). Durch Aluminium wird der Sauerstoffgehalt dem Eisen bezw. Stahl vor dem Chrom fast vollständig entzogen; dabei erreicht man, dafs die gesammte Menge von Chrom oder dergleichen Metalle sich mit dem Eisen legirt, und dafs nur ein sehr geringer Theil derselben zur Desoxydation des Eisens mitgeht, wobei die beobachtete Höhe des Zusatzes genau eingehalten werden kann. *Cr.*

A. Ledebur. Silberhaltiges Roheisen [2]). — Von flüssigem Spiegeleisen abgeschöpfte „Wanzen" hatten folgende Zusammensetzung:

MnO	FeO	SiO_2	P_2O_5	Mn + S
79,77	5,98	12,81	—	0,47

Auffällige Erscheinungen bei der chemischen Analyse liefsen eine Prüfung auf Silber rathsam erscheinen, und es wurde in der That durch Ansieden des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Blei und folgendes Abtreiben ein Silberkörnchen, 0,03 Proc. des Gewichtes der Wanzen entsprechend, gewonnen. Silber galt bisher als in Eisen unlöslich; vielleicht hat hier der Mangangehalt die Lösung bewirkt, ebenso wie das Manganchlorür wohl auch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure herbeiführt. *Mt.*

William Duane. Ueber eine magnetische Methode, metallisches Eisen nachzuweisen [3]). — Nach den in Gemeinschaft mit W. Stewart ausgeführten Versuchen ist die dämpfende Wirkung eines magnetischen Feldes auf einen in demselben rotirenden Isolator ein empfindlicheres Mittel, um metallisches Eisen nachzuweisen, als irgend eine chemische Reaction. Bei diesen Versuchen bewegte sich der Isolator, das Feld aber nicht; wird der Isolator in einem Drehfelde aufgehängt, so ist die Methode noch

[1]) D. R.-P. Nr. 90746. — [2]) Stahl u. Eisen 17, 482—483. — [3]) Ann. Phys. 62, 543—544.

empfindlicher. Es wurde dabei ein kleiner Elektromagnet auf dem Ende der vertical stehenden Axe eines elektrischen Motors befestigt und durch passende, an der Axe angebrachte Schleifringe eine elektrische Verbindung mit dem Elektromagneten hergestellt. Ist nun der Motor im Gange, so dreht sich der Magnet um und erzeugt ein Drehfeld an einer Stelle. Ein kleiner Cylinder wird am Ende eines dünnen Glasrohres befestigt und dieses System an einem Quarzfaden aufgehängt, so dafs der Cylinder im Drehfelde liegt. Zum Schutz gegen Luftströmungen befindet sich der Cylinder in einem geschlossenen Glasrohre. Die Ablenkungen des Systems werden durch Spiegel, Scale und Fernrohr beobachtet. Versuche mit Cylindern aus Schwefel, Paraffin und Glas zeigen, dafs die vom Drehfelde herrührende Ablenkung fast unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit des Feldes war; auch die von einem kleinen, an dem Cylinder befestigten Eisentheilchen herrührende Ablenkung ist innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit. *Hf.*

L. Geschwind. Bestimmung des Eisens im Alaun [1]). — Zur schnellen Bestimmung eignet sich das colorimetrische Verfahren mit gelbem bezw. rothem Blutlaugensalz. Erforderlich sind zwei gleiche cylindrische Gefäfse, die ca. 2 cm weit und 20 cm hoch sind. In den einen Cylinder bringt man 5 ccm einer Ferrosalzlösung, welche 0,0001 g Ferrosulfat per 1 ccm enthält, und säuert mit etwas Schwefelsäure an, in den zweiten Cylinder werden 5 ccm der zu prüfenden gesättigten und angesäuerten Alaunlösung gegeben. Zu beiden Lösungen fügt man einen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Ferro- und Ferricyankalium. Verglichen werden die entsprechenden Blaufärbungen längstens nach fünf bis sechs Stunden. Die Flüssigkeit mit intensiveren Farbentönen läfst sich durch Verdünnen auf die hellen Nüancen bringen, und man kann aus dem Verdünnungsgrade leicht den Eisengehalt berechnen. Hiernach konnten in Alaunproben noch 0,002 bis 0,05 Proc. Eisen nachgewiesen werden. *Hf.*

Hamilton P. Cady und Alfred P. Ruediger. Veränderte Permanganatmethode zur Bestimmung des Eisens [2]). — Verfasser besprechen zunächst die Methoden, welche bisher zur Beseitigung des störenden Einflusses der Salzsäure bei der Titration des Eisens mit Permanganat angewendet wurden und kommen auf Grund

---

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 289; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 211. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 575—581.

der nachstehenden Erwägungen zu einem neuen Vorschlag. Da einer jeden Reaction die Bildung von Ionen voraufgehen mufs, so suchten sie den störenden Einflufs der Chlorionen aufzuheben durch Bindung desselben als Mercurichlorid, bei dem die Dissociation in Wasser nur sehr gering ist. Da aber die Mercurisalze der Sauerstoffsäuren normal dissociirt sind, so werden Verbindungen mit geringer Ionisation, also z. B. Mercurichlorid, entstehen, wenn sich ihre Ionen treffen, wenn z. B. das Mercurisalz einer Sauerstoffsäure wie Mercurisulfat zu einer Lösung gegeben wird, welche Halogenionen enthält. Wird aber ein Ueberschufs eines Mercurisalzes einer Sauerstoffsäure hinzugegeben, so wird die Ionisation des Mercurichlorides fast vollständig aufgehoben. Eine derartige Lösung zeigt daher nicht die charakteristischen Reactionen der Ionen; z. B. giebt eine verdünnte Lösung eines Chlorides bei Gegenwart eines Ueberschusses von Mercurisulfat keine Fällung mit Silberlösung. Hiervon ausgehend fanden Verfasser durch ihre Versuche bestätigt, dafs man auch den störenden Einflufs der Salzsäure bei der Titration des Eisens mit Permanganat durch den Zusatz eines Ueberschusses von Mercurisulfat beseitigen kann. Auch kann die Reduction von Eisenoxydsalzen durch Zinnchlorür erfolgen. Verfasser verwendeten folgende Lösungen: A) 5 proc. Zinnchlorürlösung. Die Lösung braucht nicht frisch zu sein, sie darf aber, mit der 20 fachen Menge Wasser verdünnt, beim Kochen keinen Niederschlag geben. Es empfiehlt sich, dieselbe mit Salzsäure anzusäuern und einige Stückchen Zinn in die Flasche zu geben. B) Salzsäure vom spec. Gew. 1,1. C) Mercurisulfatlösung. Zu 200 g Mercurisulfat werden 80 ccm concentrirte Schwefelsäure und diese Paste wird zu 800 ccm Wasser gegeben. (Entsteht ein gelber Niederschlag von basischem Mercurisulfat, so giebt man noch mehr Schwefelsäure hinzu.) Darauf setzt man 100 g in wenig Wasser gelöste Orthophosphorsäure hinzu und verdünnt das Ganze auf 1000 ccm. Das Mercurisulfat darf, mit Schwefelsäure angesäuert, auf Zusatz von Salzsäure keine Fällung geben. Zur Ausführung der Bestimmung dienen folgende Methoden: I. Die Substanz wird mit Wasser und wechselnden Mengen Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit Zinnchlorür reducirt, indem man jedesmal geringe Mengen desselben zusetzt, bis ein Tropfen der Lösung mit Rhodansalzlösung keine Reaction auf Eisenoxydsalz mehr giebt. Um einen Ueberschufs von Zinnchlorür zu entfernen, giebt man alsdann tropfenweise Permanganatlösung hinzu, bis ein Tropfen der Lösung eine schwache, aber deutliche Reaction auf Eisenoxydsalz

giebt. Darauf werden vorsichtig wieder ein oder zwei Tropfen Zinnchlorür hinzugegeben. Diese ganze Ausführung geschieht bei Siedetemperatur. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm verdünnte Schwefelsäure und dann für je 10 ccm verwendete Salzsäure 35 ccm Mercurisulfatlösung hinzugegeben. Die Lösung wird auf 400 ccm verdünnt und mit Permanganat titrirt. Entsteht auf Zusatz von Mercurisulfat mehr als eine schwache Trübung von Mercurochlorid, so ist zu viel Zinnchlorür zugesetzt und in diesem Falle ist der Versuch zu wiederholen. II. Man löst die Substanz in einem kleinen Erlenmeyerkolben in 15 ccm obiger Salzsäure, giebt 2 ccm Mercurisulfatlösung hinzu, erhitzt zum Sieden und setzt so lange kleine Mengen Zinnchlorürlösung hinzu, als sich der durch dieselbe entstehende Niederschlag beim Kochen wieder löst. Wenn alles Eisenoxyd reducirt ist, wird die Lösung farblos und ein Tropfen Zinnchlorür verursacht eine auch beim Kochen bleibende Trübung. Dies gilt als Zeichen für das Ende der Reduction. Der Inhalt des Kölbchens wird in ein Becherglas gegeben, auf 300 ccm verdünnt, mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann 45 ccm Mercurisulfatlösung versetzt und mit Permanganatlösung titrirt. Die Methode I. kann in allen Fällen, Methode II. nur dann gebraucht werden, wenn sich die Substanz ohne Rückstand in Salzsäure löst, da andernfalls der Endpunkt der Reduction nicht erkannt wird. Bei der Analyse von Eisenerzen wird die Substanz, wenn sie in Salzsäure löslich ist, mit 15 ccm obiger Salzsäure bis zur vollkommenen Zersetzung, die durch Zusatz von etwas Zinnchlorür beschleunigt wird, gekocht, auf 100 ccm verdünnt und nach Methode I. behandelt oder man verfährt nach Methode II., indem man zur unverdünnten Lösung 2 ccm Mercurisulfat auf einmal hinzusetzt und dann wie oben verfährt. Wenn durch längeres Kochen der gröfste Theil der Salzsäure verflüchtigt ist, so giebt man wiederum einige Cubikcentimeter Salzsäure hinzu, da sich sonst der durch Zinnchlorür entstehende Niederschlag bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von Eisenoxydsalzen nicht wieder löst. In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen und, wie angegeben, reducirt. Die Beleganalysen verschiedener Analytiker zeigen gute Uebereinstimmung unter einander. Das angegebene Verhältnifs von Salzsäure und Mercurisulfat ist möglichst genau innezuhalten, da bei zu wenig Quecksilbersalz Permanganat und Salzsäure unter Chlorentwickelung auf einander reagiren, während andererseits ein grofser Ueberschufs von Mercur*i*sulfat zur Bildung von Mercur*o*sulfat führt, das auf Permanganat reducirend wirkt. *Bm.*

M. Hauffe. Mafsanalytische Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung durch Chamäleon [1]). — Man reducirt das Eisenchlorid in der Hitze durch Zinnchlorür in geringem Ueberschufs, nachdem man zuvor organische Substanzen durch Kochen der Lösung mit Permanganat zerstört hat, oxydirt das überschüssige Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid, fügt Mangansulfat hinzu und titrirt die kalte, stark verdünnte Flüssigkeit mit Permanganat. Die Methode ist auch zur Ermittelung kleiner Eisenmengen geeignet, so z. B. in Phosphaten. Das Verfahren ist nicht vom Verfasser selbst aufgestellt, sondern von ihm in einem Handelslaboratorium erlernt worden. *Brt.*

O. Herting. Mafsanalytische Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung durch Chamäleon [2]). — Der Verfasser bemerkt Hauffe [3]) gegenüber, dafs die Titrirung des Eisenoxyduls mit Permanganat in salzsaurer Flüssigkeit und in Gegenwart eines Mangansalzes seit längerer Zeit bekannt und in Gebrauch ist. *Brt.*

E. Franke. Mafsanalytische Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung durch Chamäleon [4]). — Die von Hauffe [5]) mitgetheilte Methode war zuerst von F. Kefsler [6]) angegeben und ist von C. Reinhardt [7]) wieder aufgegriffen worden. *Brt.*

C. B. Dudley. Einige gegenwärtige Möglichkeiten bei der Analyse von Eisen und Stahl [8]). — Es wird die Bestimmung des *Kohlenstoffs*, *Phosphors*, *Siliciums*, *Schwefels* und *Mangans* ausführlich erörtert. Die gebräuchlichen Methoden bedürfen weiteren Studiums und der Vervollkommnung. Aufserdem bleiben viele Fragen zu lösen betreffs des Zustandes, in welchem sich obige und andere Elemente im Eisen und Stahl vorfinden. *Brt.*

Otto Herting. Beitrag zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten [9]). — Die colorimetrische (Wiborg'sche) Methode giebt häufig unrichtige Resultate. Gute, mit der Brommethode übereinstimmende Resultate erhält man in folgender Weise: 5 oder 10 g Bohrspähne werden mit Salzsäure behandelt, das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Cadmiumsalz- (Acetat- oder Chlorid-)lösung geleitet, das Schwefelcadmium auf einem kleinen Filter gesammelt, dieses in einem Erlenmeyerkolben mit kaltem Wasser angeschüttelt, mit verdünnter Salzsäure versetzt und reine $\frac{n}{20}$-Jodlösung im Ueber-

---

[1]) Chemikerzeit. 21, 894—895. — [2]) Daselbst, S. 921 (Corresp.). — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 21, 921 (Corresp.). — [5]) Siehe oben. — [6]) Poggendorff's Ann. 95, 204. — [7]) JB. f. 1885, S. 1933; f. 1889, S. 2396. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 93—108. — [9]) Chemikerzeit. 21, 87.

schufs zugegeben; letzterer wird mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Setzt man nach dem Vorschlage von De Koninck beim Lösen des Eisens zu der Salzsäure etwas Zinnchlorür, so erhält man dieselben Resultate; der Vortheil des Zinnchlorürzusatzes ist ein regelmäfsiger und ruhiger Verlauf der Reaction. Die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs (der Luft in einem 1 Liter fassenden Kolben) beeinflufst das Resultat nicht. *Hf.*

G. G. Boucher. Volumetrische Bestimmung von Schwefel im Eisen, Stahl und Schwefeleisen[1]. — Die Anwendung der Jodtitration bei der Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl leidet darunter, dafs die Lösung, besonders, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, sich nicht gut hält. Diesen Uebelstand hat die nachfolgende Methode nicht. Der hierbei verwendete Apparat ist derselbe wie bei der Jodmethode. 10 bis 20 g Eisen oder Stahl werden in einer Flasche gewogen, die darauf mit einer U-Röhre verbunden wird; in die letztere werden 15 ccm Natronlauge gefüllt und darauf zum Lösen des Eisens hinreichend Salzsäure in die Flasche gegeben; anfangs wird schwach erhitzt und nach dem Lösen des Eisens gekocht. Darauf wird der Inhalt der U-Röhre in eine saure Lösung von Eisenchlorid gegeben. Schwefelwasserstoff wird zersetzt und ein Theil des Eisens reducirt; das reducirte Eisen wird dann durch Kaliumbichromat titrirt. Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$1.\quad Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S,$$

$$2.\quad 6\,FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O.$$

Durch Lösen von 3,065 g Kaliumbichromat in 1000 ccm Wasser erhält man eine Lösung, von welcher 1 ccm = 0,001 g Schwefel ist; bei mehr als 0,15 Proc. Schwefel nimmt man besser eine stärkere Lösung und wählt deshalb bei Untersuchung von Eisenerzen eine Lösung, in der 1 ccm 0,00571 g Schwefel entsprechen. Die Eisenchloridlösung stellt man sich dar, indem man eine Lösung von Eisenchlorid mit 0,1 g Eisen in 1 ccm mit 50 ccm heifser Salzsäure mischt; ein Ueberschufs von Eisenchlorid ist zu vermeiden; gewöhnlich genügen 0,5 bis 1,0 ccm. Die Bichromatlösung stellt man entweder mit reinem Eisendraht ein, oder mit Eisenammoniumsulfat, oder besser noch in der Weise, dafs man 15 g Eisen oder Stahl, in dem der Schwefel gewichtsanalytisch bestimmt worden ist, in der oben angegebenen Weise behandelt; die zur Oxydation des reducirten Eisens erforderliche Menge Bichromat, dividirt durch die bekannte Menge Schwefel, giebt den 1 ccm ent-

[1] Chem. News 75, 121.

sprechenden Gehalt an Schwefel. *Schwefel in Schwefeleisen.* Ist das Schwefeleisen in Salzsäure löslich, so werden 0,5 g in etwa 40 ccm Salzsäure gelöst und in derselben Weise wie Eisen behandelt; ist dasselbe in Salzsäure unlöslich, so werden 0,5 g mit einem Ueberschufs von reinem Eisen (6 g) in einem Porcellantiegel gemischt; der Tiegel wird darauf mit Holzkohle aufgefüllt, mit einem Deckel bedeckt und in einem Muffelofen 10 bis 15 Minuten bis zur Rothgluth erhitzt. Sodann wird nach dem Abkühlen der Tiegelinhalt in eine Flasche gegeben und die Untersuchung in der obigen Weise weiter durchgeführt. Da das verwendete Eisen geringe Mengen Schwefel enthalten kann, so wird zweckmäfsig ein gleicher Versuch mit derselben Menge Eisen ausgeführt. Bei einem geringen Gehalt an Schwefel ist besondere Vorsicht geboten bei der Beobachtung des Endes der Reaction; innerhalb einer Minute sollte nicht die geringste Blaufärbung auftreten. Ein Versuch, in Schwefelkupfer durch Erhitzen mit Eisen und weitere Untersuchung wie oben den Kupfergehalt zu ermitteln, ergab gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung zu niedrige Resultate. *Hf.*

M. Lucas. Anwendung der Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Bleies auf die Bestimmung des Schwefels im Eisen, Stahl und Gufseisen [1]). — In einem besonders construirten Apparate wurden in einem 200 ccm fassenden Glaskolben, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, auf 1 g Metall 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Salzsäure einwirken gelassen; das sich bildende Gasgemisch, vorwiegend Schwefelwasserstoff, wird durch ein glühendes Porcellanrohr in das Bleioxydkali geleitet; das gebildete Bleisulfid wird filtrirt, erst mit Wasser, dann mit Essigsäure ausgewaschen und dann in Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gelöst. Nach Neutralisation mit Natronlauge wird Schwefelammonium zugefügt und nach der früher angegebenen Methode verfahren. *Hf.*

A. A. Blair. Die Bestimmung des Schwefels im Roheisen [2]). — Am besten führt man die Analyse nach der Methode von Bamber [3]) aus. *Brt.*

L. Campredon. Bestimmung des Schwefels im Eisen [4]). — Beim Auflösen des letzteren in verdünnter Salzsäure entweicht ein Theil des Schwefels in Form einer organischen Verbindung,

---

[1]) Bull. soc. chim. 17/18, 150—152. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 114—145. — [3]) Iron and Steel 1, 319. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 566 (Ausz.); Chemikerzeit. 21, Rep. 155.

welche durch Metallsalzlösungen, bromhaltige Salzsäure, Wasserstoffhyperoxyd u. s. w. nicht oxydirt wird. Man lasse daher das Gas durch eine glühende Porcellanröhre streichen, wobei aller Schwefel als Schwefelwasserstoff resultirt. Durch Einleiten der Gase in eine Auflösung von essigsaurem Zink, welche mit Essigsäure angesäuert ist, und Titrirung des erhaltenen Schwefelzinks mit Jodlösung unter Zurücktitriren mit Hyposulfit ergiebt sich die Menge des Schwefels auf Grund der Gleichung: $ZnS + 2J = ZnJ_2 + S$.
Brt.

W. Schulte. Bestimmung des Schwefels im Eisen[1]). — Die im vorigen Jahre von demselben[2]) angegebene Methode ist etwas modificirt und näher beschrieben worden. Um auch die organische Verbindung (Methylsulfid?), welche nach Campredon[3]) in den entwickelten Gasen enthalten ist, in Schwefelwasserstoff überzuführen, soll man die Gase nach dem Durchgange durch die saure Cadmiumacetatlösung noch durch eine glühende Glasröhre und dann abermals in eine Cadmiumacetatlösung leiten. *Brt.*

M. Lucas. Die Methoden zur Bestimmung des Phosphors und des Schwefels im Eisen, Stahl und Gufseisen[4]). — 1. *Phosphor.* Alle Methoden, bei denen die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt wird, geben bei Gegenwart von Salzsäure und Chloriden zu niedrige Resultate; das Phosphormolybdat bleibt zum Theil darin gelöst. Salpetersäure und Schwefelsäure scheinen nicht zu stören. Eine andere Fehlerquelle liegt in der Anwendung ungenügender Mengen Molybdänlösung; besonders bei Gegenwart von Eisen ist ein grofser Ueberschufs nothwendig und verwendet man zweckmäfsig 3 Thle. Molybdänlösung auf 2 Thle. gelösten Eisens; dabei ist ein Zusatz von Chlorammonium und Erwärmen auf 80° erforderlich. Bei Gegenwart von Arsen fällt man die Phosphorsäure zweckmäfsig mit basischem Eisenacetat; dabei ist drei- bis viermal so viel Eisensalz anzuwenden, als Phosphorsäure zu binden ist. Vor Zusatz der Molybdänlösung ist die Lösung durch Eindampfen salpetersauer zu machen; das Eindampfen kann man durch die Methode von Blair umgehen. 2. *Schwefel.* Durch die Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf das Metall (Schwefelsäure allein giebt zu niedrige Resultate) wird der Schwefel als Schwefelwasserstoff erhalten; das Gasgemisch wird durch eine rothglühende Röhre geleitet. Der Schwefelwasserstoff kann ent-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 566—567 (Ausz.); Chemikerzeit. 21, Rep. 155—156. — [2]) JB. f. 1896, S. 2151. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Bull. soc. chim. 17/18, 144—150.

weder zu Schwefelsäure oxydirt und diese gewichtsanalytisch bestimmt werden oder durch Titration oder colorimetrisch durch Bleifällung ermittelt werden. Das Wiegen des Schwefels ist nicht sicher und scharf; directes Einleiten in Silbernitrat kann zu Fällungen Veranlassungen geben, die auch auf Kohle und Phosphor zurückgeführt werden können; durch die Anwendung rothglühender Röhren wird diese Fehlerquelle vermieden. Bei Stahl mit geringem Schwefelgehalt kann die Erhitzung der Gase bis zur Rothgluth unterbleiben; hier führt die colorimetrische Methode am schnellsten und sichersten zum Ziel. *Hf.*

Otto Herting. Beiträge zur Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl. Kritik einiger Phosphorbestimmungsmethoden[1]. — Der Gang der modificirten Emmerton'schen Methode ist folgender: 1. für *Roheisen*: 1 g desselben wird in 50 ccm Salpetersäure (1,135 spec. Gew.) gelöst, zum Kochen erhitzt, 20 ccm Kaliumpermanganat (8 : 1 Liter) hinzugefügt, zwei Minuten gekocht und nun aus einer Pipette tropfenweise Kalium- oder Ammoniumoxalatlösung hinzugefügt, um den braunen Manganoxydniederschlag wieder in Lösung zu bringen. Man kocht nun weitere zwei Minuten, versetzt mit 5 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., rührt um und läfst eben absitzen, filtrirt ab, wäscht den Rückstand zweimal mit heifsem Wasser nach und giebt das Filtrat in ein Becherglas, welches 80 bis 100 ccm auf 50° C. erwärmte Ammoniummolybdänlösung enthält, rührt eine Minute lang um und läfst 10 bis 15 Minuten bei höchstens 60° stehen. Darauf wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit saurer schwefelsaurer Ammoniumsulfatlösung [10 $(NH_4)_2SO_4$ + 20 ccm H_2SO_4 in 1 Liter H_2O] ausgewaschen, dann in Ammoniak gelöst, die Lösung in einem kleinen, mit ca. 10 g Zink beschickten Erlenmeyerkolben filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) übersättigt und acht Minuten auf die heifse Platte gestellt, dann filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Permanganatlösung titrirt, bis die Flüssigkeit aus Braun, Grün portweinfarbig-farblos wird und einige Tropfen mehr des Permanganats deutliche Rosafärbung bewirken. Der Werth für 1 ccm $KMnO_4$ für Eisen, multiplicirt mit 0,0164, giebt den Werth für Phosphor an. 2. *Für Stahl und Puddeleisen* werden 5 g in 90 ccm Salpetersäure von 1,135 spec. Gew. gelöst. Die Menge der Permanganatlösung, welche zum Ueberführen der phosphorigen Säure in Phosphorsäure dient, ist dieselbe wie vorher; der Zusatz von concentrirter Salpetersäure

[1] Chemikerzeit. 21, 138—139.

wird auf 10 ccm erhöht. Die Methode von A. Carnot, bei welcher die Salpetersäure durch Schwefelsäure verjagt, die Kieselsäure abgeschieden und die Kohlenstoffverbindungen durch Chromsäure zerstört und das phosphormolybdänsaure Ammonium zweimal gefällt wird, ist zu umständlich und giebt zu niedrige Resultate. Bei der Mauermann'schen Methode wird der Sonnenschein'sche Niederschlag in verdünntem titrirtem Ammoniakwasser gelöst und das überschüssige Ammon durch entsprechende Schwefelsäure zurückgemessen, wobei Corallin als Indicator dient; die bisherigen Resultate haben nicht befriedigt. R. Namias hat eine colorimetrische Methode darauf gegründet, dafs sich der Sonnenschein'sche Niederschlag in warmer Natriumthiosulfatlösung mit blauer Farbe löst. Eine Titration ist schneller auszuführen, als eine Bestimmung nach dieser Methode. *Hf.*

R. W. Mahon. Die Bestimmung des Phosphors im Stahl[1]. — Er giebt eine Methode an, um schnell den Phosphor (vorläufig bei Abwesenheit von Arsen und gröfseren Mengen Silicium oder Kohlenstoff) zu bestimmen. Das Muster wird in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in der Hitze gelöst, die Flüssigkeit mit Permanganat gekocht, mit Salzsäure erhitzt und nahe der Siedehitze mit Molybdänlösung gefällt. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird acidimetrisch titrirt. Betreffs der Einzelheiten des Verfahrens sei auf das Original verwiesen. Die Bestimmung soll sich in acht Minuten ausführen lassen. *Brt.*

L. Schneider. Die Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl[2]. — Er kocht diese Metalle mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und Permanganat, reducirt das ausfallende Manganhyperoxyd durch Oxalsäure, Eisenvitriol oder Weinsäure und fällt dann mit Molybdänsäurelösung. Es folgen Angaben über die Ausführung der Fällung des phosphormolybdänsauren Ammoniums, sowie über das Waschen des letzteren. Dasselbe wird in Ammoniak gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand gewogen, welcher die Formel $12\,MoO_3 . PO_4(NH_3)_3$ hat und 1,65 Proc. Phosphor enthält. Bei Gegenwart von Arsensäure würde diese theilweise mit gefällt werden. *Brt.*

J. Ohly. Ueber die Bestimmung von Phosphor in Stahl, Eisen und Eisenerzen[3]. — 2 g des Stahles werden in 45 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 aufgelöst, in der Hitze 5 ccm

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 792—795. — [2]) Chemikerzeit. **21**, Rep. 172—173; Zeitschr. angew. Chem. 1897. S. 636—640 (Ausz.); Chem. Centr. **68**, II, 385—386. — [3]) Chem. News **76**, 200—201; Chemikerzeit. **21**, 939—940.

einer gesättigten Permanganatlösung zugesetzt, um zu kochen, bis die violette Farbe verschwunden ist. Sodann bringt man das ausgefallene Oxyd durch Zusatz von möglichst wenig Zucker wieder in Lösung, läfst auf 60° abkühlen, fügt 5 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,90 und 30 bis 40 ccm Molybdänlösung hinzu, rührt um, läfst nur eben absitzen und filtrirt mit Hülfe der Luftpumpe unter Waschen mit 2 proc. Salpetersäure und später mit 2 proc. Kaliumnitratlösung aus. Der Niederschlag wird mit Normallauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn und unter Zurücktitriren mit Salpetersäure acidimetrisch untersucht. Bei der Untersuchung von *Roheisen* filtrire man eventuell den unlöslichen Kohlenstoff ab, bevor man obige Methode anwendet. *Brt.*

Ch. T. Mixer u. H. W. Du Bois. Bemerkungen über die Bestimmung von unlöslichem Phosphor in Eisenerzen [1]). — Wenn man den in Salzsäure unlöslichen Theil der Erze glüht, so wird aller darin enthaltene Phosphor löslich, ohne dafs Verluste eintreten [2]). *Brt.*

H. Wdowiszewski. Schnelle Phosphorbestimmung [3]). — Das zu untersuchende *Roheisen* wird in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gelöst, das Filtrat mit Permanganat oxydirt, das ausfallende Manganhyperoxyd in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Ammoniak in der Kälte neutralisirt. Sodann erhitzt man auf 60°, versetzt mit Molybdänlösung, schüttelt fünf Minuten, filtrirt nach $^1/_4$ stündigem Stehen, wäscht mit einer 10 proc. Auflösung von salpetersaurem Ammonium, löst in Ammoniak, versetzt mit Salzsäure, fügt Magnesiamixtur und überschüssiges Ammoniak hinzu, kühlt mit Eis oder Schnee ab und schüttelt fünf Minuten, worauf sofort filtrirt wird. Läfst man dagegen längere Zeit stehen, so geht ein Theil des Niederschlages wieder in Lösung. *Brt.*

Ed. Donath u. W. Ehrenhofer. Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl [4]). — Die Verfasser beschreiben eine Modification des Wiborgh'schen Verfahrens, welches sich ohne die Figur des von ihnen abgeänderten Apparates nicht wiedergeben läfst. *v. Lb.*

Ad. Carnot u. Goutal. Ueber die Anwendung von Kupferoxydsalzen zur Vorbereitung der Bestimmung verschiedener Elemente im Gufseisen und Stahl [5]). — Es handelt sich um die Bestimmung des *Kohlenstoffs*, *Schwefels*, *Phosphors*, *Chroms*, *Wolframs* und *Titans*. — Um das Eisen behufs der Bestimmung

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 614—619; J. Frankl. Inst. 144, 137—138 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 743. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 248. — [4]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 45, 284—286; Chem. Centr. 68, II, 61—62. — [5]) Compt. rend. 125, 75—80.

des Kohlenstoffs schnell aufzulösen, behandele man es bei Gegenwart von Platinblech in einem Kohlensäurestrome mit einer 30 proc. Auflösung von Chlorkupfer-Chlorkalium und etwas Salzsäure. Der auf Asbest abfiltrirte Kohlenstoff wird ungetrocknet im Sauerstoffstrome verbrannt und die gebildete Kohlensäure gewogen. — Bei der Bestimmung des Schwefels führe man die Auflösung des Eisens in ganz gleicher Weise aus, wobei aller Schwefel im unlöslichen Rückstande hinterbleibt. Dieser wird nach dem Waschen in bromhaltiger Salzsäure gelöst, die entstandene Schwefelsäure als Baryumsalz gefällt und gewogen. — Wenn man Eisen oder Stahl mit einer neutralen Kupferkaliumchloridlösung behandelt, so bleibt der gesammte Phosphor ungelöst. Um ihn zu bestimmen, behandele man den gewaschenen Rückstand mit Salpetersäure und Brom, koche das Filtrat mit etwas Chromsäure, neutralisire mit Ammoniak, säuere durch Salpetersäure wieder an und fälle bei etwa 45° mit Molybdänlösung. Der Niederschlag wird mit 1 proc. Salpetersäure gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Gegenwart von Silicium und Arsen stören diese Bestimmungsweise nicht. — Bei der beschriebenen Behandlung von Eisen und Stahl mit neutraler Kupferkaliumchloridlösung bleibt auch das Chrom vollständig ungelöst und läfst sich durch Behandeln des gewaschenen und geglühten Rückstandes mit Natriumhyperoxyd, Kochen mit Wasser und Bestimmen der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd oder Ferrosulfat ermitteln. — Wolfram und Titan bleiben auch bei der Behandlung des Eisens oder Stahls mit saurer Chlorkupfer-Chlorkaliumlösung im Rückstande, und zwar entweder als Oxyde oder im metallischen Zustande. Um die Bestimmung dieser beiden Metalle auszuführen, wird der Rückstand durch Flufssäure von Kieselsäure befreit, geglüht und mit Pottasche und Salpeter geschmolzen, sodann mit Wasser ausgelaugt. Hierbei geht die Wolframsäure vollständig in Lösung, während die Titansäure ungelöst bleibt. Die erstere wird als Mercurosalz gefällt, welches nach dem Waschen an der Luft geglüht wird, um dann die Wolframsäure zu wägen. Die Titansäure wird mit Kaliumdisulfat geschmolzen, die wässerige Auflösung mit schwefliger Säure behandelt und darauf mit essigsaurem Natrium gekocht, die gefällte Titansäure gewaschen, geglüht und gewogen. *Brt.*

H. Brearley u. R. L. Leffler. Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrochrom [1]. — 0,5 bis 1 g des letzteren wird mit

[1]) Chem. News 75, 241—243 (Corresp.).

chromsaurem Blei in einem Verbrennungsrohre erhitzt, die auftretende Kohlensäure aufgefangen und gewogen. Derjenige Theil des Rohres, in welchem sich das Schiffchen mit dem Gemisch von Ferrochrom und Bleichromat befindet, ist mit der Gebläselampe zu erhitzen, um eine möglichst vollständige Verbrennung zu erzielen. Nähere Angaben über das Material und die Verpackung des Verbrennungsrohres enthält das Original. Das Bleichromat läfst sich mit Vortheil durch Bleihyperoxyd ersetzen. Es ist dann die Anwendung einer sehr hohen Temperatur überflüssig. *Brt.*

E. H. Saniter. Bestimmung von Kohlenstoff im Ferrochrom [1]). — Er oxydirt letzteres mit einem Gemenge von Kupfer- und Bleioxyd in einem Verbrennungsofen, wobei die entstehende Kohlensäure aufgefangen und gewogen wird. Eine sehr hohe Temperatur ist bei der Verbrennung nicht erforderlich. *Brt.*

H. Brearley. Bestimmung von Kohlenstoff im Ferrochrom [2]). — Der Verfasser hebt die Vorzüge der von ihm und Leffler [3]) empfohlenen Anwendung von Bleihyperoxyd gegenüber dem von Saniter [4]) zur Verbrennung des Kohlenstoffs im Ferrochrom vorgeschlagenen Gemenge von Kupferoxyd und Bleiglätte hervor. *Brt.*

J. O. Arnold. Bestimmung von Kohlenstoff im Ferrochrom [5]). — Es wird Brearley und Leffler [6]) gegenüber hervorgehoben, dafs zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs im Ferrochrom mit Bleichromat ein gut wirkender Verbrennungsofen ohne Anwendung eines Gebläses hinreicht. *Brt.*

H. Jüptner v. Jonstorff. Bestimmung von Härtungskohlenstoff und Carbidkohlenstoff im Stahl [7]). — Der Härtungskohlenstoff wurde seither durch Abziehen der Summe des Graphits des graphitischen Temperirungskohlenstoffs und des gewöhnlichen Carbidkohlenstoffs vom Gesammtkohlenstoff bestimmt. Um den härtenden Kohlenstoff und den Carbidkohlenstoff zu bestimmen, behandelt er 0,2 g Stahl mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (2 Vol. der concentrirten Säure + 3 Vol. Wasser), und zwar unter Abkühlung durch Wasser, bis kein Gas mehr entweicht. Man filtrirt dann durch trockenes Papier, um in 2 ccm der klaren

[1]) Chem. News 75, 287 (Corresp.). — [2]) Daselbst, S. 311. — [3]) Dieser JB., S. 829. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. News 75, 263 (Corresp.). — [6]) Dieser JB., S. 828. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 561—562 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 630—634 (Ausz.); Chem. Centr. 68, II, 388—389.

Flüssigkeit den härtenden Kohlenstoff durch directe colorimetrische Prüfung zu bestimmen. Ferner erhitzt man 0,04 g Stahl mit obiger Säure auf 80° und bestimmt colorimetrisch den Gesammtkohlenstoff, von welchem man den härtenden abzieht, um den Carbidkohlenstoff zu finden. Als Vergleichsflüssigkeit dient ein schwach saures Gemisch der Auflösungen von Eisenchlorid und Kobaltchlorür. *Brt.*

E. Donath u. M. Haifsig. Zur Kenntnifs des technischen Ferrosiliciums [1]). — Um alle Elemente aufser dem Kohlenstoff zu bestimmen, kann man das Ferrosilicium mit Soda und Salpeter schmelzen. Wenn man den *Kohlenstoff* bestimmen will, so löse man die Legirung in verdünnter Flufssäure auf, wobei der *Graphit* hinterbleibt, der gebundene Kohlenstoff aber entweicht. Um letzteren mit zu bestimmen, kann man entweder die Legirung mit chromsaurem Blei nach Art der organischen Elementaranalyse erhitzen oder sie im Chlorstrome aufschliefsen und den Rückstand mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrennen, um die gebildete Kohlensäure zu bestimmen. *Brt.*

C. B. Murray u. G. P. Maury. Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Silicium in Silicium-Spiegeleisen und Ferrosilicium [2]). — Sie erhitzen die sehr fein gesiebte Probe mit concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), bis reichliche Dämpfe der letzteren Säure auftreten, lassen erkalten, nehmen mit Salzsäure und Wasser auf, kochen und filtriren die Kieselsäure ab, welche gewaschen, geglüht und gewogen wird. Diese wird mit Schwefel- und Flufssäure verflüchtigt und das Gewicht des geglühten Rückstandes in Abzug gebracht. *Brt.*

J. Spüller u. A. Brenner. Zur Bestimmung des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl [3]). — Da die von Spüller und Kalman schon früher veröffentlichte Methode noch kleine Mängel aufwies, die ein rasches Arbeiten zuweilen erschwerten, so haben Verfasser dieselbe unter Beseitigung der Mängel, wie folgt, modificirt. Zur Analyse des Ferrochroms werden 0,35 g der sehr fein gepulverten Substanz in einer Silberschale mit 2 g möglichst trockenem gepulvertem Aetznatron innig gemischt und dann nach Ueberschichtung mit 4 g Natriumsuperoxyd der Inhalt mit ziemlich starkem Brenner erhitzt. Sobald die Probe schmilzt, entfernt man den Brenner, durch die Reactionswärme nimmt das

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 205. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 138—139. — [3]) Chemikerzeit. 21, 3—4.

Schmelzen seinen Fortgang. Nach 10 Minuten langem Schmelzen giebt man dann weitere 5 g Natriumsuperoxyd und, nachdem die Masse durch Steigerung der Temperatur dünnflüssig geworden ist, nach 30 Minuten nochmals 5 g Superoxyd hinzu, wodurch die Oxydation vollendet wird. Schliefslich giebt man abermals 5 g Superoxyd hinzu, rührt mit dem Silberspatel um und stellt den Brenner ab. Das zuletzt zugefügte Superoxyd soll beim Auslaugen der Schmelze eine rasche Lösung herbeiführen. Man löst sodann die Schmelze in der Silberschale los, indem man die auf 89 bis 90° abgekühlte Silberschale in Wasser einhält. Bringt man alsdann vorsichtig Wasser zur Schmelze, so tritt lebhafte Zersetzung ein. Um Verspritzen zu vermeiden, bedeckt man die Schale mit einem Uhrglas. Der weitere Gang der Untersuchung weicht von der früher schon publicirten Methode (JB. f. 1893, S. 2126 bis 2129) nicht weiter ab. Um Chromstahl zu analysiren, werden 2 g Chromstahl in 20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung hierauf mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) eingedampft und schliefslich die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand kommt dann in eine Silberschale und wird mit 2 g Aetznatron und nach und nach mit 20 g Natriumsuperoxyd zum Schmelzen erhitzt. Auslaugen und Titration wird wie bei Ferrochrom ausgeführt. Bei Chromstahlen mit geringem Chromgehalt empfiehlt sich die Zulkowsky-sche Methode, Zersetzen der Chromsäure mit Jodkali und Salzsäure und Titiren des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfat, an Stelle der Methode von Schwarz. *Tr.*

Chromstahl [1]). — Der Chromgehalt wird nach Petterson's Methode wie folgt bestimmt: Man löst das fein gepulverte Ferrochrom in verdünnter Schwefelsäure. Aus kohlenstoffhaltigen Chromeisenlegirungen entwickeln sich Kohlenwasserstoffe, die in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat zersetzt werden. Die Eisenlösung wird mit Zink reducirt und das Eisen mit Chamäleon titrirt, wobei das vorhandene Chromoxyd in Chromsäure verwandelt; diese Oxydation ist beendigt, wenn sich dauernd Mangansuperoxydhydrat abscheidet. In der filtrirten Lösung wird die Chromsäure durch Zusatz einer gewogenen Menge Mohr'schen Salzes zu Chromoxyd reducirt und der Ueberschufs des Eisendoppelsalzes durch Chamäleon zurücktitrirt. Die Menge des zur Reduction verbrauchten Doppelsalzes giebt den Chromgehalt an. *Hf.*

[1]) Chemikerzeit. 21, Rep. 54; Glückauf 33, 89.

H. Brearley. Die Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen u. s. w.[1]). — Das Muster (1,5 g) wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung mit Soda neutralisirt, verdünnt, mit essigsaurem Natrium versetzt und gekocht. Das Volum der siedenden Flüssigkeit sollte etwa 1 Liter betragen, jedenfalls aber genau bekannt sein. Man filtrirt nun etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab und bestimmt die Temperatur und das Volum des Filtrates, um berechnen zu können, welchem Volum der siedenden Flüssigkeit es entspricht. Das erkaltete Filtrat wird mit Soda wieder neutralisirt, sodann mit Essig- oder Schwefelsäure schwach angesäuert. Es folgt die Oxydation des Mangans mit etwas überschüssigem Permanganat in Gegenwart von Zinkvitriol, worauf ein aliquoter Theil der Flüssigkeit abfiltrirt und, nach dem Ansäuern, mit Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt wird. *Brt.*

J. Spüller. Beitrag zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl[2]). — Für eine schnelle, annähernde Bestimmung wird ein colorimetrisches Verfahren empfohlen. Es werden je 2 g des zu untersuchenden Stahles und eines solchen von genau bekanntem Nickelgehalt in je ca. 60 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 aufgelöst, worauf man die nitrosen Dämpfe verjagt, nach dem Erkalten das Eisen durch Zinkoxyd ausfällt und auf 250 ccm bringt. Nunmehr werden die Färbungen der beiden Filtrate mit einander verglichen. Auf die Einzelheiten der Ausführung der colorimetrischen Prüfung sei verwiesen. *Brt.*

Perillon. Bestimmung von Nickel im Eisen, Gufseisen und Stahl[3]). — Er fällt aus der salpetersauren Lösung mit Kalilauge die Oxydhydrate, welche dann durch Oxalsäure wieder in Lösung gebracht werden. Nach dem Eindampfen und dem Trocknen des Rückstandes bei 80° wird mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser, Eisessig und 90proc. Alkohol aufgekocht, bei 80° vier Stunden lang stehen lassen und nun das oxalsaure Nickel abfiltrirt, welches mit siedender 10proc. Oxalsäurelösung ausgewaschen wird. Nach dem Glühen wird der Niederschlag gewogen, welcher aufser Nickeloxydul nur Spuren von Eisen und wenig Mangan enthält. Zur Bestimmung dieser Beimengungen löst man den Rückstand in Salzsäure, oxydirt mit Brom, fällt durch Ammoniak, glüht und wägt den gewaschenen und nochmals umgefällten Niederschlag, dessen Gewicht vom vorstehenden abzuziehen ist. *Brt.*

---

[1]) Chem. News 75, 13—16. — [2]) Chemikerzeit. 21, 243—244. — [3]) Chem. Centr. 68, I, 437; Rev. Chim. anal. appl. 5, 21—22.

Th. Wetzke. Zur Analyse der schwedischen Magneteisenerze[1]). — Bei der Untersuchung schwedischer Magneteisenerze ist das Aufschliefsen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes bei der Bestimmung des Eisens geboten, da Versuche ergeben haben, dafs der Rückstand noch Eisen enthält. Wahrscheinlich bilden Schwefeleisenverbindungen den Rückstand, welche beim Glühen in Oxyd übergehen und deshalb die nachfolgende Titration nicht mehr beeinflussen. Die Phosphorbestimmung in Eisenerzen nach der Vorschrift von Meinecke durch Wägen des Molybdänniederschlages giebt gute Resultate. *Hf.*

G. Auchy. Eine Methode zur vollständigen Analyse von Eisenerzen, nebst Bemerkungen über Särnström's Methode zur Bestimmung des Mangans[2]). — Er hat das letztere Verfahren in der Weise abgeändert, dafs die verdünnte Eisenoxydsalzlösung vor der Neutralisirung der Soda mit Salmiak versetzt wird. Nach dem Neutralisiren wird gekocht, noch etwas Soda zugefügt und nunmehr mit dem Permanganat titrirt. Der zugesetzte Salmiak verhindert eine Ausfällung von Mangan durch die überschüssige Soda. Bei der Untersuchung von *Stahl* verdient der obigen Methode gegenüber die von Stone modificirte Volhard'sche den Vorzug. — Was die Analyse von Eisenerzen anbetrifft, so ergab sich, dafs beim Kochen der mit Salmiak versetzten und durch Soda neutralisirten Lösung neben dem Eisenoxyd weder Zink, noch Mangan, Calcium oder Magnesium niederfielen. Etwa gegenwärtige Thonerde würde theilweise gefällt werden und etwas Calcium und Magnesium mit sich niederziehen, so dafs wiederholte Umfällungen erforderlich sein würden. In Gegenwart von Thonerde giebt auch die Titrirung des Mangans keine ganz richtigen Werthe, weshalb man jene durch Ammoniak ausfällen, des letzteren Ueberschufs aus dem Filtrat verjagen und nunmehr titriren soll. Der Verfasser giebt schliefslich einige Schemata für die vollständige Analyse von Eisenerzen. *Brt.*

Charlotte Fairbanks. Ueber eine photometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen[3]). — Diese Methode, bei welcher das Molybdäntrioxyd in saurer Flüssigkeit durch Jodkalium und Salzsäure reducirt, dann alkalisch gemacht und mit titrirter Jodlösung wieder oxydirt wird, eignet sich sehr für die Bestimmung des Phosphors. Da das gewöhnliche Phosphormolybdat die Formel $24\,MoO_3 . P_2O_5 . 3\,(NH_4)_2O . 2\,H_2O$ besitzt, also

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 575—577. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 139—153. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 117—120.

nur 1,794 Proc. Phosphor enthält, so fallen die Resultate sehr genau aus, weil relativ viel Jod in Anwendung kommen mufs. Die Ausführung des Verfahrens wird näher beschrieben. *Brt.*

J. Wiborgh. Verfahren zur Bestimmung der Reducirbarkeit der Eisenerze[1]. — Es handelt sich um die Entscheidung darüber, ob ein Erz im Hochofen leicht oder schwer reducirbar ist. Zur ersten Kategorie von Eisenerzen gehören die Eisenoxydhydrate, kohlensaures Eisen, zur zweiten der Magnetit, welcher letztere aber durch Rösten leichter verarbeitbar wird. Es wird nun beschrieben, wie man durch einen Versuch im Kleinen die Reducirbarkeit der Eisenerze ermitteln kann. *Brt.*

Eisen und seine Verbindungen.

H. P. Talbot u. A. G. Woodmann. Analysis of an iron rail taken from a gallery of an unused coal mine[2]. — Es wurde von den Verfassern eine gufseiserne Schiene analysirt, die seit dem Jahre 1872 mit saurem Wasser bedeckt in einem verlassenen Kohlenbergwerk gelegen hatte. Die Schiene bestand aus zwei Schichten, die mit dem Messer getrennt werden konnten und sich in ihrer Farbe, Härte und Zusammensetzung unterschieden. Die äufsere Schicht, vom spec. Gew. 2,45, hart und von schwarzer Farbe, zeigte die Zusammensetzung:

	Fe	Si	P	Mit Säuren flücht. S.	Mit Säuren nicht flücht. S.	Graphit	Glühverlust
	42,00	5,85	3,60	2,30	2,35	9,50	7,50 Proc.
Für d. inneren Kern, vom spec. Gew. 2,16, welcher weich und grau war, ergaben sich die Zahlen	38,10	10,60	3,75	0,73	0,68	16,00	8,75 „

Wenn man die Zahlen nach dem von Hertling angegebenen Princip umrechnet, so ergiebt sich:

	C	SiO_2	P_2O_5	FeS	$FeSO_4$	Fe_3O_4
äufsere Schicht	9,56	12,45	8,25	6,30	11,15	46,80
innerer Kern	16,00	22,55	8,60	2,00	3,20	49,20

Die Härtungsfähigkeit des Stahls wird durch den Phosphorgehalt verringert. Der schädliche Einflufs des Phosphors wächst mit dem Gehalt des Stahls an Härtungskohle. *Br.*

[1]) Chemikerzeit. 21, 750—752. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 9—12.

F. W. Durkee. Einwirkung der Wässer der Hubb Coal Mine auf Gufseisen [1]). — Beim Auspumpen einer im Jahre 1872 versoffenen Kohlenmine bei Cape Creton, Nova Scotia, stellte sich heraus, dafs die gufseisernen Hundsläufe vollständig mürbe wurden, während Schmiedeeisen und Stahl fast gar nicht angegriffen waren. Ein derart verändertes Gufseisen bestand aus 18 Proc. SiO_2, 0,5 Proc. Si, 18 Proc. C, 3 Proc. mechanisch festgehaltenes und 5,4 Proc. gebundenes Wasser, 0,33 Proc. FeS, 1,41 Proc. SO_3, 2,34 Proc. P_2O_5, 1,36 Proc. CaO, 0,36 Proc. MgO, 0,30 Proc. MnO, 22,84 Proc. Eisencarbid, FeC_3, und metallisches Eisen und 25,87 Proc. FeO. Dagegen fehlte Fe_2O_3 vollständig. Eine andere Probe enthielt sogar Arsen. Das Grubenwasser enthielt im Liter: 0,4551 g freie und gebundene SO_3, 0,0230 g freie SO_3, 0,0419 g Ca, 0,0153 g SiO_2, 0,0222 g Mg, 0,0284 g Cl, 0,00005 g As, 0,0096 g (Fe + Al + Mn). Die Zersetzung des Gufseisens dürfte demnach wesentlich auf Kosten der freien Schwefelsäure, der CO_2 und des gelösten Sauerstoffs zurückzuführen sein. *Mr.*

B. S. Summers. Die Anwendung der Chemie auf das Studium der *magnetischen Eigenschaften des Eisens* [2]). — Verfasser untersucht an selbst dargestellten Legirungen von Eisen mit kleinen Mengen anderer Körper den Einflufs letzterer auf die magnetische Permeabilität, die durch eine Reihe von Curventafeln für die verschiedenen Legirungen dargestellt werden. Obwohl die physikalische Beschaffenheit sich von erheblichem Einflufs zeigte, liefsen sich doch folgende Sätze erkennen: *Silicium* und *Phosphor* haben keinen nennenswerthen Effect; *Mangan* und *Schwefel* wirken indirect dadurch, dafs sie den Zustand des vorhandenen Kohlenstoffs ändern, und zwar wenig bei kohlenstoffreichem Eisen; bei kohlenstoffarmem machen geringe Spuren Schwefel viel aus. Den Haupteinflufs übt der *Kohlenstoff* aus, und zwar verschieden, ob in gebundener Form oder als Graphit; je geringer der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, desto gröfser die Permeabilität; dasselbe gilt für Graphit, unter der Voraussetzung, dafs die Abnahme an Graphit nicht durch eine Zunahme an gebundenem Kohlenstoff compensirt wird. *Ab.*

G. Giorgis u. U. Alvisi. Beiträge zum Studium der Producte der Eisenindustrie [3]). — Die Arbeit handelt von dem Einflufs der chemischen Zusammensetzung des *Stahls* auf dessen mechanische Eigenschaften. Es werden darin auch die zur Ana-

[1]) Chem. Centr. 68, I, 208; Amer. Chem. J. 18, 849—858. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 998. — [3]) Gazz. chim. ital. 26, II, 167—178.

lyse des Stahls dienenden Methoden einer Discussion unterworfen, nämlich die Methoden zur Bestimmung des *Kohlenstoffs*, *Siliciums*, *Schwefels*, *Phosphors* und *Mangans*. *Brt.*

T. H. Nerton. Some peculiar forms of iron [1]). — Verfasser beschreibt erstens eine helle, silberweiſse, schmiedbare Masse, die ein Jahr lang in einer tiefen Spalte eines Hochofens in geschmolzenem Zustande verblieben und dann erst erstarrt war und auſser 0,8285 Proc. P und ganz kleinen Mengen von Mn, Si, C, S nur reines Eisen enthielt, zweitens eine bröcklige, neben Eisen nur 0,0978 Proc. Kohlenstoff enthaltende Masse, die durch zweijährige Einwirkung des inneren Theiles einer nicht leuchtenden Bunsenflamme auf gewöhnlichen, 0,6423 Proc. Kohlenstoff enthaltenden Stahl entstanden war. *Br.*

S. Kern. Ueber den Gehalt an Phosphor und Schwefel im Tiegelguſsstahl [2]). — In bestem Werkzeugstahl darf die Summe von Phosphor und Schwefel nicht mehr als 0,03 Proc. betragen, bei einem Gehalt von 0,05 Proc. ist das Material nicht mehr einwandsfrei. Bester Guſsstahl hat nicht mehr als 0,05, guter Guſsstahl 0,08 Proc.; ein Gehalt von 0,10 Proc. macht den Stahl schon minderwerthig. *Mr.*

H. v. Jüptner. Einfluſs des Phosphors auf Kaltbruch [3]). — Verfasser zeigt, daſs der im Stahl enthaltene Phosphor, der die Kaltbrüchigkeit des Stahls verursacht, sowohl in Gestalt von Phosphiden, Fe_3P und Mn_3P_2, wie auch in einer gleichmäſsig in der Eisenmasse vertheilten Form enthalten ist. Die beiden Phosphide konnten durch Behandeln des Stahls mit Kupferchloridlösung, analog wie es Schneider für das Roheisen gemacht hatte (Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 1896, S. 736), isolirt werden. Weiter versuchte der Verfasser den Zusammenhang zwischen Kaltbruch und Gehalt des Eisens und Stahls an diesen Phosphiden zu ermitteln. Es wurde einerseits der Gesammtphosphor, andererseits der durch verdünnte Säuren als PH_3 in Freiheit gesetzte Phosphor bestimmt (Fe_3P und Mn_3P_2 werden durch Säuren nicht zersetzt) — letzteres durch Einleiten von PH_3 in eine Silbernitratlösung. Es zeigte sich, daſs mit dem Kaltbruch der Gehalt an diesem Phosphor wächst; er ist es also, der die mechanischen Eigenschaften des Stahls so stark beeinfluſst. Verfasser bezeichnet ihn daher als schädlichen oder Härtungsphosphor, während

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 108—110. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 763; Chem. News 75, 76. — [3]) Stahl u. Eisen 17, 524—531; Ref.: Chemikerzeit. 21, 192.

er für den in Säuren unlöslichen den Namen Phosphidphosphor wählt. Analog der Umwandlung der im Eisen vorhandenen Kohlenstoffformen können auch diese beiden Formen des Phosphors sich in einander umwandeln. *Br.*

J. Laborde[1]) bestimmte *die Dichte und die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 100° von Legirungen des Eisens und Antimons.* — Er fand:

	Gehalt an Fe in Procent	Dichte bei 0°	Specifische Wärme	
			gefunden	berechnet
1	18,48	7,211	0,0639	0,0625
2	25,69	7,912	0,0688	0,0670
3	35,42	8,300	0,0753	0,0731
4	39,20	8,071	0,0779	0,0754
5	43,12	8,298	0,0797	0,0778
6	55,02	8,159	0,0869	0,0854
7	61,20	8,120	0,0903	0,0892
8	81,20	7,800	0,1028	0,1019

Da fast alle Dichten gleich sind der Dichte des Eisens oder dieselbe übersteigen, mufs bei der Bildung der Legirungen eine beträchtliche Contraction stattfinden. Bemerkenswerth ist die Legirung 4, deren Zusammensetzung der Formel Fe_3Sb_4 nahezu entspricht; hier ist nicht nur die auf- und absteigende Curve der Dichten unterbrochen, sondern es tritt auch die gröfste Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werthen der specifischen Wärmen hervor. Uebereinstimmend damit hatte Weifs gezeigt, dafs die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen ebenfalls schroff sich ändern, wenn der Eisengehalt gröfser oder kleiner wird, als die *Verbindung* Fe_3Sb_4 verlangt. *Sm.*

E. H. Saniter. Carbon and Iron[2]). — Verfasser zeigt zunächst, dafs Eisencarbid, Fe_3C, wenn man es bis 800° erhitzt und langsam erkalten läfst, oder auf 1000° erhitzt und schnell abkühlt, unverändert bleibt; erhitzt man es dagegen auf 1000° und läfst langsam erkalten, so geht ein grofser Theil des vorher chemisch gebundenen Kohlenstoffs in Graphit über; sämmtlicher Kohlenstoff geht in Graphit über, wenn man Fe_3C auf 1400° erhitzt und dann langsam abkühlt. Beim Schmelzen mit einem Ueberschufs von Kohle nimmt das Fe 4,81 Proc. C auf; dabei mufs aber die Anwesenheit von Silicium sorgfältig vermieden

[1]) Compt. rend. **123**, 227. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 801.

werden, da dadurch die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff sehr steigt; beim Erhitzen mit Kohle unterhalb der Schmelztemperatur nimmt das Eisen 2,95 Proc. C auf, davon 0,53 Proc. als Graphit. Durch Aetzversuche war der Verfasser bestrebt, die Existenz einer bestimmten Eisenkohlenstoffverbindung auch bei heller Rothgluth nachzuweisen: taucht man Stahl in geschmolzenes und auf helle Rothgluth erhitztes Chlorcalcium, so wird erst die Verbindung von Eisen und Kohlenstoff angegriffen; unterbricht man den Procefs, noch ehe diese Verbindung ganz zerstört ist, so erhält man beim Erkalten Krystalle, die vom Verfasser als die fragliche Verbindung angesprochen werden. *Br.*

E. D. Campbell. Ein reines Eisencarbid[1]). — Stäbe von 5 cm Breite, 1,5 cm Dicke und 30 cm Länge wurden aus Tiegelgufsstahl mit 1,29 Proc. C gewalzt, in einer Muffel auf helle Rothgluth erhitzt und durch langsames Abkühlen angelassen. Diese Stäbe dienten als Anoden in einer 4 proc. Salzsäure bei einem Strom von ca. 1 Amp. Von Zeit zu Zeit kratzt man mit Aluminiumbürsten den Rückstand ab, der sich nach Auflösen des Eisens an den Stäben festsetzt, wäscht ihn durch Decantation mit Wasser, dann mit Kalilauge und schliefslich wieder mit Wasser ab. Nach dem Umrühren der Waschflüssigkeit giefst man alsdann rasch ab, um die feineren Partikelchen aus reinem Kohlenstoff abzuschlämmen. So erhält man schliefslich ein hell stahlgraues Pulver von mikroskopischen Blättchen, dessen Menge 9,66 Proc. des aufgelösten Eisens ausmacht. Dieser Rückstand bestand aus 6,625 bis 6,646 Proc. C und 93,255 Proc. Fe, sowie 0,026 Proc. P und entspricht der Formel Fe_3C. Dieser Rückstand war in heifser, mäfsig concentrirter Salzsäure löslich. Die hierbei auftretenden Gase wurden analysirt. 1 g Carbid lieferte in sieben Analysen 250,51 bis 251,90 ccm Gas. Hiervon bestanden 208,1 bis 213,1 ccm aus Wasserstoff und 9,32 bis 9,93 ccm aus Olefinen (hauptsächlich Butylen). Von Paraffinen wurde hauptsächlich Aethan erkannt. In den Gasen sind nur 60 Proc. von dem Gesammtkohlenstoff des Carbids enthalten. Die Entwickelungsflüssigkeit, sowie die zum Waschen der Gase dienende Kalilauge scheinen den nicht gasförmig entwickelten Kohlenstoff als Butan zurückzuhalten. Verfasser nimmt in dem Carbid eine ähnliche Structur wie bei den Olefinen an, $(Fe_3C)_n$. Zunächst entstehen nämlich bei der Behandlung des Carbids mit Säuren Olefine, die durch den Wasserstoff zum Theil in Paraffine übergehen. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. J. **18**, 836—847; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 157—158.

H. Moissan[1]) berichtete über die Darstellung des *Eisencarbids* durch directe Vereinigung von Metall und Kohlenstoff. Während man durch Erhitzen von reinem Eisen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf hohe Temperatur und langsames Abkühlen des Productes nur wenig gebundenen Kohlenstoff erhält, entstehen beim plötzlichen Abkühlen des bei 3000° gebildeten Productes in Wasser reichliche Mengen von *Eisencarbid*, CFe_3, welches äufserlich dem aus Stahl erhaltenen Carbid ähnlich ist, aber gröfsere Krystalle bildet. Spec. Gew. 7,07 bei 16°. Dieses Carbid verbrennt in Pulverform beim Erhitzen auf 150°; es wird von trockenem Sauerstoff nicht angegriffen; bei 500° erglüht es in Schwefeldampf. Nach seinen Eigenschaften ist es mit dem Stahlcarbid identisch. *Cr.*

Hanns Freiherr v. Jüptner. Arten des gebundenen Kohlenstoffs[2]). — Der Verfasser bespricht die verschiedenen Arbeiten, welche einerseits die im Eisen und Stahl vorhandenen Carbide zu isoliren bezweckten, und die, welche sich mit dem beim Lösen des Eisens als gasförmige Verbindungen entweichenden Kohlenstoff beschäftigen. *v. Lb.*

M. Knörtzer. Legirungen des Eisens und Manganstahls[3]). — Es wird ein von Hadfield gelegentlich eines Congresses in Chicago gehaltener Vortrag besprochen, aus welchem aufs Neue die Unhaltbarkeit der von Osmond geäufserten Anschauung hervorgeht, der zufolge das Verhalten der verschiedenen Eisen- und Stahlsorten durch die Annahme einer besonderen Modification des Eisens (β-Eisen) erklärt werden soll. Vielmehr ist es vornehmlich der Kohlenstoff und die Art seiner Bindung, welche den Charakter eines Eisens bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften von Manganstahl von wechselndem Mangangehalt in gegossenem und geschmiedetem Zustande werden eingehend besprochen. *L. H.*

H. M. Howe u. A. Sauveur. Studien über das Härten des Stahls[4]). — Stahlstäbe von gleichem Kohlenstoffgehalt wurden auf 970° erhitzt und dann langsam auf Temperaturen zwischen 700 und 580° abgekühlt. Für die einzelnen Bestandtheile des Stahls benutzen die Verfasser die Scala von Osmond: Martensite, harte Partikelchen, die den gehärteten Stahl bilden, Ferrite

[1]) Compt. rend. 124, 716—722. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **44**, 211—217. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 9, 936; vgl. auch H. M. Howe, Chem. News **68**, 163. — [4]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **44**, 440; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 652.

und Pearlyte, im ungehärteten Stahl, ersteres anscheinend reines Eisen, letzteres eine innige Mischung von Ferrit und einem harten Eisencarbid, Cementite. Im ungehärteten Stahl bilden Ferrite die Grundmasse, in welcher Pearlyte vertheilt sind. Die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen der Versuchsstäbe, sowie die physikalische Prüfung ergab: Ueber 700° besteht der Stahl ganz aus Martensiten. Nahe bei 700° werden grofse Mengen von Ferriten gebildet. Nahe bei 580° nimmt die Umwandlung von Martensit in Ferrit zu unter grofser Einbufse an Festigkeit. Bei 580° entstehen aus den Martensiten grofse Mengen von Pearlyten; Härte und Festigkeit sinken, während die Dehnbarkeit wächst. Unter 580° geht Härte und Festigkeit weiter zurück, während die Dehnbarkeit in gleichem Mafse zunimmt. *Hz.*

T. W. Hogg. On Blister Steel and some points concerning its formation [1]). — Bei der Bereitung von Stahl durch Erhitzen von Schmiedeeisen in Holzkohle entstehen an der Oberfläche zahlreiche Blasen. Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung derselben und der in den Hohlräumen häufig sich findenden Kügelchen aus einer glasartigen Substanz. Zum Schlufs folgen Betrachtungen über die Form, in welcher sich die Kohle im Eisen vorfindet, und Analysen über den Kohlenstoffgehalt im Stahl. *Hz.*

Ad. Carnot u. Goutal. Recherches sur l'état où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone [2]). — Durch Behandlung verschiedener Eisensorten mit geeigneten Lösungsmitteln gelang es den Verfassern, verschiedene im Eisen enthaltene Elemente, theils im freien, theils im gebundenen Zustande zu isoliren. Manganarmes Ferrosilicium lieferte beim Behandeln mit 7 proc. Salzsäure im Kohlensäurestrom bei Luftabschlufs bei 40° einen Rückstand, aus dem sich durch Aussuchen mit dem Magnetstahl ein schwarzes Pulver isoliren liefs; dasselbe enthielt neben kleinen Mengen Graphit ein Eisensilicid, FeSi. Eisenreichere Verbindungen des Eisens und Siliciums, die auch noch im Ferrosilicium enthalten sind, konnten nicht in reiner Form isolirt werden. In manganreichen Silicospiegeln ist das gesammte Mangan an Silicium gebunden, woraus folgt, dafs bei höherer Temperatur das Silicium zum Mangan eine gröfsere Verwandtschaft als zum Eisen besitzt. Die Formel der Mangansiliciumverbindung konnte nicht genau ermittelt werden. Zum Isoliren der Schwefelverbindungen diente eine schwach saure oder neutrale

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 323—325. — [2]) Compt. rend. 125, 148—152.

Kupferchloridlösung. Schwefel- und manganhaltiges Eisen enthält höchst wahrscheinlich den Schwefel in der Form von Schwefelmangan, denn bei der Einwirkung von Kupferchlorid entsteht Manganchlorür und Schwefelkupfer. Der Phosphor wurde durch Einwirkung von Kupferkaliumchlorid auf phosphorhaltiges Gufseisen in der Form von Eisenphosphid, von der Zusammensetzung Fe_3P, und Phosphormangan erhalten. Im Gegensatz zum Phosphor und zu den anderen Metalloiden scheint das Arsen im Eisen nur gelöst zu sein, ohne eine bestimmte Verbindung zu bilden; es bleibt nämlich beim Behandeln von arsenhaltigem Stahl mit verdünnter Salzsäure unter Luftabschlufs als metallisches Arsen ungelöst zurück. Diese Erscheinung erklärt den sehr verschiedenen Einflufs des Phosphors und Arsens auf die Eigenschaften des Stahls. *Br.*

Ad. Carnot u. Goutal. Recherches sur l'état, où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone [Fortsetzung der vorstehenden Arbeit][1]). — Mangan ist, wenn es sich im Eisen in geringer Menge vorfindet, vollständig an Silicium und Schwefel gebunden. Bei gröfseren Mengen konnten die Verfasser nicht entscheiden, ob es nur gelöst oder chemisch gebunden enthalten ist, da die von ihnen angewandten Lösungsmittel auch das Mangan auflösten. Für Nickel ergiebt sich dieselbe Folgerung. Kupfer und Titan sind im Eisen nur gelöst, Chrom bildet ein Carbid, Molybdän und Wolfram bilden die Verbindungen Fe_3Wo und Fe_3Mo_2. *Br.*

E. D. Campbell. Diffusion von Sulfiden im Flufseisen[2]). — Es werden Versuche beschrieben, welche zeigen, dafs Eisenoxysulfür (nicht aber sauerstofffreies Eisensulfür) in Flufseisen hineindiffundiren kann; die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs in eine gebohrte Oeffnung eines Eisenstabes Schwefeleisen eingefüllt und mehrere Stunden auf Rothgluth erhitzt wurde: Schwefel fand sich an den Aufsenseiten des Stabes und auch an dessen anderem Ende vor. Schwefelkupfer diffundirt auch, aber nur, wenn es mit Eisenoxysulfür gemengt ist. Nickelsulfid wandert zwar auch unter diesen Bedingungen, aber nur wenig. Manchmal bleibt die Erscheinung auch beim Eisenoxysulfür aus, ohne dafs man eine Erklärung dafür hätte. Campbell's Versuche sind geeignet, Licht zu werfen auf eine in Schweden übliche Verhüttungsmethode von Eisenerzen: schwefelhaltige Magneteisensteine werden

---

[1]) Compt. rend. 125, 213—216. — [2]) Stahl u. Eisen 17, 960; Chemikerzeitung 21, Rep. 312.

dort in Gasröstöfen geröstet, wobei die Schwefelverbindungen an die Oberfläche der Erzstücke treten und dort verbrennen. *Br.*

Henri P. Talbot. On the volatility of ferric chloride [1]). — Beim Eindampfen von wässerigen Lösungen von Eisenchlorid geht solches nur durch Verflüchtigung verloren, wenn sehr viel Salmiak zugegen ist, oder wenn die Lösung in Königswasser stattgefunden hat. *v. Lb.*

W. Spring [2]). Untersuchungen über den hydrolytischen Zerfall des Eisenchlorids. — Ueber die Hydrolyse des Eisenchlorids ist bereits mehrfach gearbeitet worden, doch fehlten bisher immer noch Messungen, welche die concentrirteren Lösungen berücksichtigten. Goodwin [3]) hat die elektrolytische Leitfähigkeit ganz verdünnter Eisenchloridlösungen untersucht und ist dabei zu dem Schlusse gekommen, dafs mit zunehmender Verdünnung zunächst das $FeCl_3$ ionisirt wird, dafs darauf das zweiwerthige Ion $\overset{++}{FeOH}$ durch Anlagerung von Hydroxyl an das dreiwerthige $\overset{+++}{Fe}$-Ion entsteht und dafs erst im letzten Stadium sich das colloidale braune $Fe(OH)_3$ bildet. Die Hydrolyse ist also demnach nicht ein einfacher Vorgang, sondern verläuft in mehreren Phasen. Spring nimmt an, dafs das feste Eisenchlorid, dem die Formel Fe_2Cl_6 zukommen soll, in wenig Wasser sich zunächst unverändert löst. In gewisser Verdünnung tritt dann eine „Dislocation“ des Moleküls ein, indem sich eine Molekularverbindung von Eisenchlorür und Chlor, $Fe_2Cl_4 . Cl_2$, bildet. Von dieser spaltet sich weiterhin das Cl_2 ab, das mit Wasser in folgender Weise reagirt: $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$. Der frei werdende Sauerstoff lagert sich wiederum an Fe_2Cl_4 an und es entsteht so das — wahrscheinlich farblose — Oxychlorid, Fe_2Cl_4O, als erste Phase der eigentlichen Hydrolyse, in deren weiterem Verlauf dann das Hydroxyd selbst sich bildet. Spring stützt seine Theorie vor allem auf eine Anzahl von Versuchen, die er über die Reaction zwischen dem Kaliumferricyanür und den Eisenchloridlösungen ausführte. Er stellte eine möglichst concentrirte (230 proc.) wässerige Lösung von Fe_2Cl_6 her und zwar unter soviel Zusatz von Chlorwasserstoff, dafs die vorhandenen Mengen von Eisen und Chlor im äquivalenten Verhältnifs standen, die Lösung also gewissermafsen als neutral angesehen werden konnte. In ganz concentrirten Fe_2Cl_6-Lösungen erhielt er keinen Niederschlag mit dem Ferricyanür, weil dieses bekanntlich nur

[1]) Amer. Chem. J. 19, 52—59. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 34, 255—268. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 1.

auf Ferrosalze reagirt. In Lösungen von 126 bis 10 Proc. trat aber sofort eine blaue Fällung unter Freiwerden von gasförmigem Chlor auf, welches letztere durch seinen Geruch deutlich constatirt werden konnte. Verdünntere Lösungen wurden durch Zufügen von Ferricyanür braun gefärbt und nur langsam schied sich die blaue Fällung ab, besonders an der Oberfläche, wo das Chlor entweichen konnte. Dafs die Entfernung des Chlors eine Bedingung für das Auftreten der blauen Farbe ist, konnte Spring noch dadurch direct nachweisen, dafs eine Entziehung des Chlors durch Arbeiten im Vacuum die Reaction beschleunigte, ein Zusatz von gasförmigem Chlor zur Lösung dieselbe aber vollständig aufhob. Beim Ferribromid ist nach Spring die Dissociationstension in Bromür und Halogen stärker als beim Chlorid, die beschriebenen Erscheinungen treten daher noch deutlicher hervor. Der Umstand, dafs in Lösungen mittlerer Concentration die blaue Ferricyanürfällung stattfindet, in concentrirten und ganz verdünnten aber nicht, scheint in der That für die Spring'sche Hypothese eines intermediären Zerfalls in Ferrosalz und Halogen zu sprechen. In welcher Weise dieser Zerfall nach der Ansicht von Spring nun aber erfolgt, ist aus seinen Ausführungen leider nicht klar zu ersehen. Er sagt (S. 258): L'union entre les groupes Fe_2Cl_4 et Cl_2 se rompt complètement si ces groupes peuvent prendre l'état électrique neutre. Le chlore naissant réagit alors avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. Auf S. 264 dagegen nimmt er an, dafs beiden Theilen bei der Trennung elektrische Ladungen verbleiben, so dafs Fe_2Cl_4 Kation, das Cl_2 aber Anion wird. Er schliefst dies vor allem aus der Beobachtung, dafs es unmöglich ist, aus den Ferrichloridlösungen alles Chlor mechanisch (durch einen Luftstrom) zu entfernen. Weiter oben freilich wurde die Beschleunigung der Reaction durch mechanische Verminderung des Gehalts an freiem Cl_2 betont. Diese Verwirrung wird noch vermehrt, wenn man bedenkt, dafs das Kation $\overset{++}{Fe_2}Cl_4$ niemals die gleichen chemischen Eigenschaften aufweisen kann, wie das Salz Fe_2Cl_4 z. B. niemals die blaue Ferricyanürfällung ergeben wird. Spring theilt zur Bekräftigung seiner Argumente noch einige Beobachtungen über die Auflösung von metallischem Eisen in Ferrichloridlösungen mit. Er fand, dafs dieselbe in concentrirten Lösungen nicht erfolgt, ebenso nicht in ganz verdünnten, wohl aber stets in solchen, die mit Ferricyanür reagirten, also Ferrochlorür zu enthalten schienen. Er glaubt deshalb, dafs nicht, wie allgemein angenommen wird, die Auflösung des Metalles die

Bildung von Ferrosalz verursacht, sondern dafs im Gegentheil die vorherige Anwesenheit des letzteren erst die Ionisation des Eisens möglich macht. Auf die Einzelheiten der elektrischen Messungen näher einzugehen, scheint hier nicht nothwendig, da Spring die Versuche in ausgedehnterem Mafse zu wiederholen beabsichtigt. *R.*

Apéri. Färbungen von Eisenchloridlösungen[1]). — Fügt man zu einer gröfseren Wassermenge einen bis zwei Tropfen Eisenchlorid, so kann man bei genügender Verdünnung keine Färbung wahrnehmen. Erhitzt man aber diese farblose Lösung, so färbt sie sich schön goldgelb. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 3000 und darüber ein. *Mr.*

A. P. Brown[2]) führte eine *vergleichende Studie des chemischen Verhaltens von Pyrit und Markasit* aus. — Gegenüber der Wirkung von Permanganat ist das Verhalten beider Mineralien fast das gleiche, obwohl Markasit etwas rascher oxydirt wird. Beim Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs bei 310 bis 325° verliert Pyrit mehr Schwefel als Markasit, woraus der Schlufs gezogen wird, dafs letzterer Eisen nur in Ferro-, Pyrit aber auch in der Ferriform enthält. Beim Erhitzen mit Kupfervitriollösung im geschlossenen Rohre werden beide Mineralien vollständig zersetzt; Titriren mit Permanganat zeigte, dafs im Markasit lediglich $\overset{II}{Fe}$ vorhanden, im Pyrit dagegen 8,91 Proc. $\overset{II}{Fe}$, der Rest $\overset{III}{Fe}$. Brown giebt daher dem *Markasit* die Formel FeS_2 (als ungesättigte Verbindung aufzufassen), und dem *Pyrit* $4\,FeS_2 . \overset{II}{Fe}S_2$. *Sm.*

W. A. Caldecott. On the decomposition of iron pyrites[3]). — Die Pyrite von Witwatersrandt werden nafs gepocht und dann geschlämmt. Der Schlamm wird in Bassins gelassen und enthielt dann kein Ferrosulfid, nach dem Absitzen aber läfst sich bis 0,89 Proc. Ferrosulfid nachweisen, während der Schlamm noch völlig neutral ist. Der abgesetzte Schlamm bildet eine thonige Masse, welche allmählich in Ferrosulfat verwandelt wird. Deshalb scheint Ferrosulfid und nicht Ferrosulfat das primäre Zersetzungsproduct des Pyrits zu sein. Der Verfasser nimmt eine Zersetzung von FeS_2 in FeS und Schwefel an. *v. Lb.*

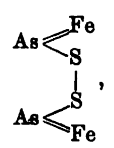
Granger. Sur le sesquiphosphure de fer crystallisé[4]). — Erhitzt man Ferrichlorid im Phosphordampf bei Dunkelrothgluth, so wird es zunächst zu Ferrochlorid reducirt, dann geht es in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 979—980. — [2]) Zeitschr. Kryst. [4/5] 26, 528. — [3]) Proc. Chem. Soc. 96/97, Nr. 179, 100. — [4]) Compt. rend. 122, 931—937.

Eisensesquiphosphid über, während sich gleichzeitig Phosphortrichlorid bildet. Krystallisirt konnte das Sesquiphosphid, Fe_2P_3, erhalten werden, als man im langsamen Kohlensäurestrom beide Substanzen auf einander wirken liefs. Von dem beigemengten Eisenchlorid wird es durch Waschen mit heifsem salzsaurem Wasser befreit. Das Sesquiphosphid wird so in Krystallkrusten erhalten, deren mikroskopische Individuen grau und durchsichtig und von ziemlicher Härte sind. Die Krystalle haben Metallglanz und sind unmagnetisch. Das Phosphid ist in Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich und läfst sich an der Luft sehr hoch ohne Zersetzung erhitzen, erst bei lebhafter Rothgluth tritt Abspaltung von Phosphor ein, wobei eine schwer schmelzbare metallische Masse zurückbleibt. Im Chlorstrome wird es bei Dunkelrothgluth nur schwer angegriffen. Brom ist ohne jede Wirkung. *Mr.*

F. W. Starke, H. L. Shock and Edgar F. Smith. The constitution of arsenopyrite[1]. — Die Constitution des Arsenkieses, welcher nach der Formel $FeSAs$ als ein Pyrit betrachtet wird, in dem ein Schwefelatom durch Arsen ersetzt ist, konnte durch die bisherigen Versuche, die namentlich die Werthigkeit des Eisens feststellen sollten, noch nicht aufgeklärt werden. In der vorliegenden Untersuchung gelang es den Verfassern, sowohl die Bindungsweise des Schwefels, wie auch die Werthigkeit des Eisens und Arsens zu bestimmen. Es zeigte sich nämlich, dafs bei der Einwirkung von Wasserstoff in der Wärme auf fein vertheilten Arsenkies sämmtlicher Schwefel ausgetrieben wird; aus dieser Leichtigkeit, mit welcher Schwefel ausgetrieben wird, mufs gefolgert werden, dafs er im Arsenkies nicht mit dem Eisen, sondern mit dem Arsen in directer Bindung steht. Die Bestimmungen des Eisens und Arsens wurden ausgeführt, nachdem die Substanz durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzt worden war (Aufschliefsungsversuche mit Chlorammonium und mit Kupfersulfat führten zu keinem Resultat), und dabei zeigte sich, dafs sieben Achtel des Eisens in der Oxydul-, ein Achtel in der Oxydform vorhanden ist; das Arsen ist nur in der dreiwerthigen Form vorhanden. Diesen Thatsachen trägt folgende empirische Formel für den Arsenkies am besten Rechnung: $14\overset{II}{Fe}\overset{III}{As}S \,.\, 2\overset{III}{Fe}AsS$. Läfst man den geringen Gehalt an dreiwerthigem Eisen aufser Betracht, so wird man zu folgender Constitutionsformel des Arsenkieses geführt:

[1] Amer. Chem. Soc. J. 19, 948—952.



die sich zwar den Thatsachen in befriedigender Weise anpafst, aber, im Grunde genommen, ebenso wenig Werth besitzt, wie die Constitutionsformeln für andere Mineralien, so lange wir noch die Molekulargröfse von Mineralien nicht feststellen können. *Br.*

Josef Knett. Künstlicher Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaaren [1]). — Beim Brennen von Thonwaaren in der ersten Abkühlungsperiode beobachtete Verfasser die Bildung von Eisenglanz, der sich als harter, schuppiger, eisenschwarzer, stark glänzender Anflug, besonders an rauhen Flächen, absetzt. Durch geeignete Anordnung von rauhen, ungebrannten Chamotteziegeln an den kühlsten Stellen der Kammer gelang es, Eisenglanzkrystalle bis zu 65 mm Länge zu gewinnen. Dieselben waren hexagonal, rhomboëdrisch, hemiëdrisch und traten theils vereinzelt tafelförmig, theils verschiedenartig mit einander combinirt und verwachsen auf. Härte ca. 6,5; spec. Gew. 4,916; Bruch spröde, krystallisirt; Strich rothbraun; Magnetismus gering. Hauptbedingung für die Entstehung der Krystalle ist das sogenannte „Salzen", d. h. das Einschleudern von Kochsalz und Wasser in die Kammer, wie es beim reducirenden Brennen vorgenommen wird. Daneben ist ein geringer Eisenoxydgehalt in der Steinzeugmischung nothwendig. Die Bildung des Eisenglanzes läfst sich dadurch erklären, dafs das hoch erhitzte, sofort verdampfende Chlornatrium sich mit den Eisenverbindungen des Steinzeuges umsetzt und die Salzglasur (Aluminium-Natriumsilicat) und Eisenchlorid bildet, welch' letzteres durch den Wasserdampf unter Bildung von Eisenglanz und Salzsäure zersetzt wird. Die Bildung von Eisenchlorid während des Brennens konnte in einem Falle direct nachgewiesen werden. *Mt.*

L. Lapicque. Rubigin [2]). — In einem Falle von Diabetes wurde in verschiedenen Organen ein ockergelbes, körniges Pigment constatirt, dessen Analyse reines Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_3 . 3H_2O$, ergab. Das umschliefsende Gewebe wird durch verdünnte warme Sodalösung entfernt. Injicirtes Eisenoxydhydrat wird unverändert wieder ausgeschieden. Diesen häufig pathologisch auftretenden Körper will Verfasser mit *Rubigin* bezeichnet wissen. *Mr.*

[1]) Thonind.-Ztg. 20, 495; nach Chem. Centr. 68, I, 569. — [2]) Bull soc. chim. [3] 15, 884.

Edmund Simon. Ueber die Entstehung des Rostes unter der das Eisen schützenden Oelfarbendecke[1]). — Der Verfasser stellt fest, dafs nicht das Rissigwerden der Farbschicht in Folge ihrer von der des Eisens verschiedenen Wärmeausdehnung die einzige Ursache des Rostes unter dem Anstrich ist, sondern die Farbschicht ist selbst hygroskopisch und im Zustande der Quellung für Wasser und Sauerstoff durchlässig. Dieser Nachtheil wird durch starken Firnifszusatz zur Farbe herabgesetzt, welcher je nach der Art des angewandten Farbstoffs in verschiedener Menge zugesetzt werden mufs. *v. Lb.*

J. Treumann. Ueber die Rostschutzmittel und deren Werthbestimmung[2]). — Nach Calvert ist die Rostbildung in der Regel auf die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff auf das Eisen zurückzuführen, erfolgt aber unter Umständen auch bei Abwesenheit von Kohlensäure durch Wasserzerlegung. Die Schutzmittel müssen daher auf die Ausschliefsung einzelner oder aller Rost erzeugenden Factoren von der Einwirkung auf das zu schützende Eisen abzielen. Die die Ausschliefsung einzelner Rost erzeugender Factoren von der Einwirkung auf das Eisen bezweckenden Schutzverfahren sind mehr von theoretischem, als von praktischem Interesse; so der Abschlufs der Kohlensäure durch Untertauchen des Eisens in Wasser, in welchem kleine Mengen von Kali, Natron, Kalk, Ammoniak, Borax gelöst sind, ebenso in Lösungen von Pottasche und Soda; ferner bei Ausschliefsung des Wassers, z. B. bei aufser Betrieb gestellten Dampfkesseln durch Aufstellen von Chlorcalcium. Die Verfahren zur Ausschliefsung sämmtlicher Rost erzeugender Factoren bestehen darin, das Eisen mit einem Ueberzuge zu versehen. Diese Schutzüberzüge sollen das Eisen nicht schädigen, möglichst dauerhaft sein und thunlichst undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten aller Art sein. Als Schutzüberzüge kommen in Frage: Eisenoxyd, welches aber für gröfsere Eisenconstructionen noch keine Verwendung gefunden hat; andere Metalle und hierunter besonders Zink; Emaille und schliefslich Cement oder Kitt. Letztere sind bei Schiffen mit Vortheil verwendet worden. *Hf.*

G. Looff. Ueber die Bestimmung des Eisens im Ferrum oxydat. saccharat.[3]). — Uebereinstimmend mit den Angaben von Fromm hat auch Verfasser im Eisenzucker Oxydul nachgewiesen, wenn auch in viel geringerer Menge. Er schlägt deshalb vor,

---

[1]) Dingl. pol. J. 305, 285—288. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 601—610. — [3]) Apoth.-Zeitg. 12, 117.

die Lösung des Eisenzuckers in Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kaliumpermanganatlösung (5 : 1000) bis zur schwach bleibenden Röthung zu versetzen und nach dem Verschwinden der Färbung das Jodkalium zuzufügen. Verfasser hat vier Präparate, erstens nach dem Arzneibuche, zweitens durch Versetzen der Lösung mit Kaliumpermanganat und drittens durch Verbrennen, Wiederauflösen und Titration bestimmt. Die Probe nach dem Arzneibuche gab bei allen Proben niedrigere Werthe als nach der zweiten und dritten Methode. *Tr.*

Karl A. Hofmann. Ferrialkalisalze der schwefligen Säure[1]. — Verfasser beschreibt eine Reihe von Verbindungen, die er theils aus den Alkalisalzen der Eisenheptanitrososulfosäure, theils aus einfacheren Eisenverbindungen durch Einwirkung von Alkalibisulfiten erhalten hat. Diese Verbindungen enthalten sämmtliches Eisen in dreiwerthiger Form, den Schwefel theils im Rest der schwefligen Säure (SO_3H), theils der Schwefelsäure (SO_4H). Sie sind alle in Wasser schwer löslich und zeichnen sich dadurch aus, dafs beim Erwärmen mit Wasser, noch leichter mit Säuren, eine Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten des dreiwerthigen Eisens stattfindet. $\overset{III}{Fe}SO_3 . SO_4K$ — durch Einwirkung einer Kaliumbisulfitlösung auf fein gepulverten Eisenammoniakalaun erhalten — bildet gelbrothe, doppelt brechende Nadeln. $\overset{III}{Fe}SO_3 . SO_4NH_4 . H_2O$ — aus Eisenammoniakalaun und Ammonium- oder Natriumbisulfit — auch gelbrothe, doppelt brechende Nädelchen. $\overset{III}{Fe}(SO_3)_2SO_4K_3$ — aus Kaliumeisenheptanitrososulfonat und überschüssigem Natriumbisulfit durch monatelange Digestion unter Luftabschlufs bei $+ 4^{\circ}$ — bildet dunkelgelbe, schön krystallisirende Blätter von starker Polarisation. $\overset{III}{Fe}(SO_3)_2SO_4Na_3 + 6H_2O$ — aus Natriumeisenheptanitrososulfonat durch mehrtägige Einwirkung von Natriumbisulfit in 90 proc. Alkohol — besteht aus gelben, flachen Prismen. $\overset{III}{Fe}_2(SO_3)_4SO_4K_4 + 5H_2O$ — aus Kaliumheptanitrososulfonat in 90 proc. Alkohol durch mehrtägiges Einwirken von Natriumbisulfit — bildet gelbe, doppelt brechende Krystallnadeln. Schliefslich $\overset{III}{Fe}_2(SO_3)_4 . SO_4Na_2H_2 + 2H_2O$ — aus Ferrihydroxyd und wässeriger, mit SO_2 versetzter Natriumbisulfitlösung — hell olivgrüne Nädelchen. Für den complexen Charakter dieser Verbindungen spricht ihre Schwerlöslichkeit und ihr schönes Aeufsere. Die Entscheidung, ob man es hier wirklich mit Salzen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 282—292.

von complexen Säuren oder mit Doppelsalzen zu thun hat, konnte wegen der Schwerlöslichkeit sämmtlicher Verbindungen durch Leitfähigkeitsbestimmungen nicht getroffen werden. Die Constitutionsformeln, wie sie in der mitgetheilten Schreibweise der Verbindungen zum Ausdruck kommen, wurden durch Bestimmung der Menge des als SO_2 durch HCl in Freiheit gesetzten und der Menge des zurückbleibenden Schwefels ermittelt. Bemerkenswerth ist, dafs trotz eines Ueberschusses an Alkalibisulfit nicht alle Valenzen des Eisens durch den Schwefligsäurerest abgesättigt werden; vielmehr lassen sich alle Formeln sehr leicht so aufbauen, dafs das dreiwerthige Eisen stets mit einer Valenz an den Rest der Schwefelsäure gebunden erscheint, z. B.:

$$\overset{III}{Fe}SO_3 . SO_4K = Fe\left\langle\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\rangle SO \\ SO_4K \end{array}\right. ,$$

$$\overset{III}{Fe}(SO_3)_2 . SO_4K_3 = Fe\left\langle\begin{array}{l} SO_3K \\ SO_3K \\ SO_4K \end{array}\right. ,$$

$$\overset{III}{Fe}_2(SO_3)_4 . SO_4K_4 = \left.\begin{array}{l} Fe\left\langle\begin{array}{l} SO_3K \\ SO_3K \\ O \end{array}\right. \\ Fe\left\langle\begin{array}{l} O \\ SO_3K \\ SO_3K \end{array}\right. \end{array}\right\rangle SO_2 .$$

Diese Thatsache erscheint interessant betreffs der Verschiedenheit der dritten Valenz des dreiwerthigen Eisens gegenüber den zwei anderen schon im zweiwerthigen Eisen vorhandenen. *Br.*

E. J. Evans. Ueber Ferrophosphat [1]). — Der Verfasser giebt folgende Vorschrift für die Darstellung von Ferrophosphat: 12 Thle. Eisenammoniumphosphat oder 8 Thle. Eisensulfat löst man in 150 Thln. Wasser und läfst mit einer Lösung von 10 Thln. Natriumphosphat und 2 Thln. Natriumacetat in 150 Thln. Wasser in einer gut verschlossenen Flasche, die durch die Mischung ganz ausgefüllt ist, zwei bis vier Tage an einem kühlen Orte stehen; dann giefst man die klare Flüssigkeit ab, füllt die Flasche mit Wasser an, läfst wieder 12 Stunden stehen, filtrirt dann den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 100° F. Das getrocknete Pulver wird dann gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren und giebt in salzsaurer Lösung und Baryumchlorid keinen Niederschlag. *Br.*

[1]) Pharm. J. [4] 4, 141—142.

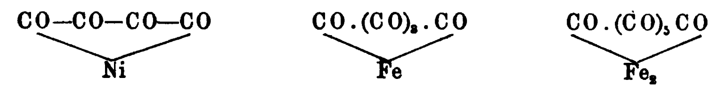
R. M. Caven. On some properties of ferric phosphate[1]. — Wird Ferriphosphat mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt und der Ueberschufs von $FePO_4$ entfernt, so erhält man eine fast farblose Lösung, die erst auf Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Bildung von $FeCl_3$ gelb wird. Bei Anwendung von Schwefelsäure erhält man auch eine ganz helle Lösung, die erst durch concentrirte Salzsäure gelb wird. Ferriphosphat und -sulfat sind in Lösung nicht, wohl aber das Chlorid stark elektrolytisch dissociirt. Um Phosphorsäure vollständig als Eisenphosphat zu fällen, ist sowohl ein Ueberschufs an Eisenchlorid, als auch an Ammoniak nöthig. Verfasser fand aber auch, dafs es möglich ist, Eisenphosphat gefällt zu erhalten, wenn äquivalente Mengen von Ammoniumphosphat und Eisenchlorid gemischt werden, vorausgesetzt, dafs eine durch seine Säure angesäuerte Ammoniumsalzlösung vorhanden ist, in welcher das Eisenphosphat unlöslich ist. Beim Auswaschen desselben mit heifsem Wasser wird es aber dissociirt. Um diese Hydrolyse nachzuweisen, behandelte er Ferrichloridlösung mit einem Ueberschusse von Phosphorsäure und decantirte das entstandene Ferriphosphat mehreremals mit heifsem Wasser. Während bei den letzten Waschwässern der Gehalt an Chlor bedeutend abnahm, stieg das Verhältnifs des Säuregehaltes zu ersterem sehr beträchtlich. Noch stärker ist natürlich die Hydrolyse durch Alkalien, z. B. Ammoniak, so dafs bei einem *grofsen* Ueberschusse an diesem sogar die Gleichung Gültigkeit hat: $FePO_4 + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + (NH_4)_3PO_4$; umgekehrt wird aber auch Ferrihydroxyd durch lösliche Phosphate in Ferriphosphat umgewandelt, so dafs die oben gegebene Gleichung eine reversible ist. In demselben Mafse, in dem Ammoniak entweicht, wandelt sich das Ferrihydroxyd in Phosphat um. *Ltm.*

A. J. Ferreira da Silva. Sur la constitution des carbonyles metalliques[2]. — Verfasser sucht für die Verbindungen des Kohlenoxyds mit Metallen einen Zusammenhang mit den Schematen der aromatischen Reihe zu begründen, der in folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommt:

I.	II.	III.	IV.
OK	O	O	
OK, OK	KO, OK	KO, O	KO, O
KO, OK	KO, OK	O, OK	O, OK
OK	O	O	O

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 17—19. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 835—838.

Die Formel I. stellt dann die Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols dar, Formel II. die des Tetraoxychinons, Formel III. die der Dioxydichinoylsäure und Formel IV. die der Crocussäure. Von diesen Kaliumsalzen unterscheidet sich eine andere Gruppe dadurch, dafs das Metall nicht in der Seitenkette sitzt, sondern ein Glied des Ringsystems selbst ist. Hierher gehören Nickel und Eisencarbonyle, deren Formeln sich als



gestalten. Kohlenoxyd ist eine ungesättigte Verbindung, hat daher sehr die Neigung, sich zu condensiren, und die Bildung der Metallcarbonyle entspricht in mancher Hinsicht der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe. Durch starke Hitze werden diese Carbonyle leicht zersetzt, oxydirende Mittel sprengen unter Bildung von Metallsalzen den Kohlenstoff-Metallring. Die directe Bindung der CO-Gruppen mit Ni und Fe bewirkt auch, dafs die Carbonylgruppen nicht die Ketonreactionen[1]) geben. Eisenpentacarbonyl geht unter Einwirkung des Lichtes in Diferroheptocarbonyl über. Es handelt sich hier um eine umkehrbare Reaction, da beim mäfsigen Erwärmen bei Gegenwart von CO wieder Pentacarbonyl entsteht. Wie Verfasser sich diese Thatsache bei Annahme von Ringbildung erklärt, geht nicht recht klar hervor. Die Messungen von Mond und Nasini über das Molekularbrechungsvermögen hatten diese Autoren dazu geführt, dafs Nickel hier im Gegensatz zu seinen Salzen vier- oder achtwerthig sein müfste. Verfasser dagegen ist der Ansicht, dafs in den Carbonylen der Metalle der Kohlenstoff eine geringere Refraction besitzt. *Mr.*

R. Nasini[2]). Ueber das Brechungsvermögen der Metallcarbonyle. Antwort an Herrn Ferreira da Silva. — Die in der kurzen Notiz enthaltene Polemik dreht sich um die Constitution der Metallcarbonyle, die Mond und Nasini[3]) einerseits und Ferreira da Silva[4]) andererseits in abweichender Weise darstellen. Eine Wiedergabe wäre ohne längere Recapitulation der erwähnten Originalabhandlungen nicht angängig. *R.*

---

[1]) Die Meinung des Verfassers ist nicht recht einzusehen, man kann sie wohl nur für die mit dem Metall direct verbundenen CO-Gruppen annehmen, während das Ausbleiben für die nach =C—CO—C= gebundenen dadurch nicht erklärt ist. D. Ref. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 556—559. — [3]) JB. f. 1891, S. 538. — [4]) Siehe vorstehendes Referat.

L. Moeser. Zur Kenntnifs der eisensauren Salze[1]). — Nach einer Zusammenstellung aller bekannten Methoden zur Darstellung eisensaurer Salze beschreibt der Verfasser Versuche, die eine Darstellung möglichst reiner Ferrate zum Zwecke hatten. Kaliumferrat, das nach allen bisherigen Methoden stets mit einem Gehalt an freiem Alkali erhalten wird, wodurch es an der Luft zerfliefslich ist und allmählich der Zersetzung anheimfällt, wird in reinem Zustande erhalten, wenn man 80 bis 90 g reines manganfreies Eisenhydroxyd mit 100 g Wasser und 50 g mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydroxyd anrührt, in die kalte Mischung 50 g Brom einträgt und Alkali erst bis zur Sättigung und dann noch 20 g zufügt. Man erwärmt dann unter Umrühren eine halbe Stunde auf 60°, läfst erkalten und streicht das ausgeschiedene eisensaure Kalium auf poröse Porcellanplatten. Das getrocknete Salz wird durch Decantiren mit 95 proc. Alkohol von Kaliumhydroxyd befreit, nochmals in Wasser gelöst, und zur Befreiung von Bromkalium in 85 proc. Alkohol gegossen. Es enthält dann nur noch Kaliumbromat, von dem es nicht befreit werden kann, und bildet ein röthlichschwarzes, nicht hygroskopisches, an der Luft lange Zeit haltbares Pulver. In wässeriger Lösung wird es allmählich zersetzt, wobei die Zersetzung durch Gegenwart von Alkalien und Alkalisalzen verzögert, durch die von Säuren beschleunigt wird. Reines Baryumferrat erhält man entweder durch Zerreiben von reinem Kaliumferrat mit einer Chlorbaryumlösung, oder durch Erwärmen von Eisenhydroxyd und krystallisirtem Baryumhydroxyd mit einer Natriumhypochloritlösung auf 50 bis 60°; man trocknet es auf porösem Porcellan und dann im Luftbade bei 50°. Es bildet ein dunkel carmoisinrothes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, das von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, in trockenem Zustande bei 200 bis 300° zersetzt wird. Mit concentrirten Alkalicarbonat- oder Hydroxydlösungen zersetzt es sich in Alkaliferrat und Baryumcarbonat resp. -hydroxyd. Auf diesem Wege können Rubidium- und Cäsiumferrat erhalten werden, die dann aus ihren wässerigen Lösungen durch Zusatz von Alkohol als dunkelrothe Pulver gefällt werden. Die Darstellung anderer Ferrate, namentlich des eisensauren Calciums und Strontiums, gelingt nicht. *Br.*

---

[1]) J. pr. Chem. 56, 425—437.

Nickel und Kobalt.

Theodore William Richards und Allerton Seward Cushman. Eine Revision des Atomgewichtes von Nickel. I. Mittheilung. Die Analyse des Nickelbromids [1]). — Als Ausgangsmaterial diente reinstes Nickel des Handels und ein Präparat, welches nach dem Verfahren von Mond, Langer und Quincke durch Zersetzung von Kohlenoxydnickel dargestellt worden war. Die Reinigung erfolgte durch häufiges Umkrystallisiren der Verbindung $NiBr_2 . 6 NH_3$, welche sehr gut krystallisirt. Das Nickelbromid wurde durch Destillation in einem Wasserstoffstrome völlig rein und wasserfrei dargestellt. Wenn man Feuchtigkeit sorgfältig ausschliefst, löst sich das Präparat völlig klar in Wasser. Es hat das spec. Gewicht 4,64. In Wasser löst es sich ziemlich langsam. Es ist nicht sehr hygroskopisch. Das Nickelbromid wurde im Wasserstoffstrome in ein Wägeglas gebracht und gewogen. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte durch Feststellung des Gewichtes des zur Fällung des Broms erforderlichen Silbers und des dabei entstandenen Bromsilbers. Der Mittelwerth der auf O = 16 bezogenen Zahlen ist 58,690, bezogen auf O = 15,88, 58,25. *Bdl.*

F. W. Schmidt. Fabrikation von reinem Nickel [2]). — Eine mit Chlor gesättigte Lösung von Nickelchlorür wird mit einer ebenfalls mit Chlor gesättigten Suspension von Baryum- oder Calciumcarbonat in Wasser mehrere Tage stehen gelassen. Der ausgeschiedene schwarze Niederschlag enthält ein fremdes Metall, während aus der Lösung Nickel in einer bisher unbekannten Reinheit erhalten wird. *L. H.*

J. Albahary. Ueber die Analyse von Rohnickel [3]). — Behufs schneller Analyse löst man 5 g des Metalles in 50 ccm Salpetersäure, verdampft zur Trockne und kocht drei Viertelstunden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, worauf die Kieselsäure abfiltrirt wird. Das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Nunmehr verjagt man den Ueberschufs des letzteren und theilt die auf 250 ccm gebrachte Flüssigkeit in zwei Theile von 100 und bezw. 150 ccm. Aus dem einen fällt man das Eisen durch Ammoniak, und zwar doppelt. Im Reste werden Nickel und Kobalt nach Zusatz von 5 g schwefelsaurem Natrium elektro-

[1]) Chem. News 76, 284—286, 293—296, 307—308. — [2]) Franz. Pat. Nr. 252083, Monit. scientif. 10, 657. — [3]) Chemikerzeit. 21, Rep. 99—100; Rev. Chim. anal. appliq. 5, 102.

lytisch niedergeschlagen ($^1/_2$ Atm. Stromstärke), gewogen, sodann in verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst und mit Hülfe von Nitroso-β-Naphtol getrennt. Das gewaschene Kobaltinitroso-β-Naphtol glüht man mit Oxalsäure im Wasserstoffstrome und wägt das erhaltene metallische Kobalt. Die Menge des Nickels ergiebt sich durch Abziehen des Kobalts von dem Gewichte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle. Schwefel und Kohlenstoff lassen sich in üblicher Weise bestimmen. *Brt.*

A. Cavalli. Aufsuchung des Nickels in Gegenwart von Kobalt [1]). — Eine Lösung von Kobaltchlorür, welche nicht weniger als 1 Thl. Kobalt in 800 Thln. enthält, liefert mit Nitroprussidnatriumlösung (1 : 30) in der Kälte sofort einen rosarothen Niederschlag. Verdünntere Lösungen (bis zu 1 : 4000) geben erst nach fünf Minuten bis einer Stunde eine Fällung. Nickel fällt aus Auflösungen von 1 : 1000 sofort als schmutzigweifser Niederschlag, aus solchen von 1 : 2000 bis 1 : 10000 erst nach 5 bis 30 Minuten. Während sich der Nickelniederschlag in wenig Ammoniak auflöst, thut dies die Kobaltfällung nicht. *Brt.*

F. Foerster. Die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässerigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids [2]). — Zunächst benutzte er lösliche Anoden aus Nickel. Hierbei zeigte sich, dafs man das Metall in gut zusammenhängendem, zähem, glänzendem Zustande in beliebig starken Schichten erhalten kann, wenn man bei 50 bis 90° arbeitet. Die Uebertragung erfolgt am leichtesten in der neutralen, ca. 10 Proc. Nickel enthaltenden Sulfatlösung bei 60 bis 80° mittelst eines Stromes von 1,5 bis 2 Amp. pro Quadratdecimeter Kathodenoberfläche. Gute Bewegung des Elektrolyten ist dabei durchaus erforderlich. Die Anoden werden zweckmäfsig mit Pergamentpapier umhüllt. Von den Verunreinigungen des Handelsnickels werden Kohlenstoff, Silicium, Kupfer und Mangan durch die Elektrolyse entfernt; Eisen und Kobalt gehen dagegen mit den ersten Antheilen des Nickels in den Kathodenniederschlag über, stören aber unter den obigen Bedingungen nicht die zusammenhängende, glatte Beschaffenheit desselben. — Schwieriger gestaltet sich die Uebertragung in der Chloridlösung. Der Elektrolyt mufs hierbei durch beständige Zufuhr von Salzsäure (0,05 bis 0,1 g Chlorwasserstoff pro 1 g niedergeschlagenes Metall) schwach sauer und sehr gut in Bewegung gehalten werden. Für Chloridlösungen von 7 bis 12 Proc. Metall

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 95—96. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 160—165.

sind Stromdichten von 0,7 bis 3 Amp. pro Quadratdecimeter zu benutzen; das niedergeschlagene Nickel ist ebenso wie bei den Sulfatlösungen um so heller und zäher, je höher die Temperatur und Concentration der Lösung war. Bezüglich der Verunreinigungen des Metalls gilt das Gleiche wie für die Sulfatlösungen. Die Anoden werden am besten nicht eingehüllt, da Umhüllungen aus Pergamentpapier rasch zerstört werden, solche aus Leinwand aber organische Stoffe an den Elektrolyten abgeben, welche den Niederschlag kohlenstoffhaltig und dadurch grau und spröde machen. Aus dem letzteren Grunde führten auch Versuche zur Abscheidung des Nickels aus schwach saurer Chloridlösung unter Anwendung unlöslicher Anoden aus Kohle bisher zu keinem günstigen Resultat. *Wy.*

Jules Garnier. Sur la fluidité du nickel fondu [1]). — Es wird eine gelegentliche Beobachtung mitgetheilt, der zufolge geschmolzenes Nickel im Stande ist, die Poren von Holzkohle vollständig zu erfüllen. Verfasser glaubt daher, dafs diese Leichtflüssigkeit des Nickels es befähigt, in die Hohlräume von geschmolzenem Eisen einzudringen, wodurch letzterem die bekannten werthvollen Eigenschaften ertheilt werden. *Lt.*

J. N. Bolschakoff. Ueber die Hydrate des Nickelbromids [2]). — Aufser dem bekannten Trihydrat des Nickelbromids erhielt der Verfasser zwei Hydrate: das Hexahydrat, welches sich bei 28,5° unter Ausscheidung des Trihydrats zersetzt, und das Nonohydrat, welches bei —2,5° unzersetzt schmilzt. *Br.*

Raoul Varet [3]) veröffentlichte thermochemische *Untersuchungen über Nickelocyanid.* — Er fand:

Ni fest + $(CN)_2$ Gas + n aq flüssig = $Ni(CN)_2$ hydratisch . . + 50,9 Cal.
$Ni(CN)_2$ präc. + 2 CNH Lösung = $Ni(CN)_2$ hydratisch + H_2O flüssig . . . . + 31,9 Cal.
$Ni(CN)_2$ präc. + 2 KCN Lösung = $Ni(CN)_2 . 2 KCN$ Lösung . + 12,4 Cal.
$Ni(CN)_2$ präc. + 2 NaCN Lösung = $Ni(CN)_2 . 2 NaCN$ Lösung + 12,3 Cal.
$Ni(CN)_2$ präc. + $Ba(CN)_2$ Lösung = $Ni(CN)_2 . Ba(CN)_2$ Lösung + 12,4 Cal.
$Ni(CN)_2$ präc. + $Sr(CN)_2$ Lösung = $Ni(CN)_2 . Sr(CN)_2$ Lösung + 12,6 Cal.

Aus diesen Daten und dem Verhalten, dafs die Doppelcyanide des Nickels mit Alkali- und Erdalkalicyaniden durch Dialyse nicht zersetzt werden, zieht Varet den Schlufs: Die Nickeldoppelcyanide leiten sich ab von einer Nickelocyanwasserstoffsäure, welche im freien Zustande nicht existirt; sie unterscheiden sich

[1]) Compt. rend. 127, 1447—1448. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 288; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 31. — [3]) Compt. rend. 122, 1123.

von den Ferro- und Ferridoppelcyaniden etc. weniger durch eine Verschiedenheit im molekularen Bau als durch geringere Beständigkeit. *Sm.*

O. Ducru. Ueber die elektrolytische Trennung des Nickels und Kobalts von Eisen. Anwendung zur Bestimmung des Nickels im Stahl [1]). — Bei der Fällung einer nickelhaltigen Eisenlösung mit Ammoniak im Ueberschufs bleibt ein Theil des Nickels in Lösung, während ein Theil durch das Eisenhydroxyd eingeschlossen und mitgefällt wird. Elektrolysirt man diese ammoniakalische Lösung, welche den Niederschlag suspendirt enthält, so erhält man auf der Kathode das gesammte Nickel und einen kleinen Theil des Eisens, etwa 1 bis 2 mg Eisen bei Gegenwart von 400 bis 500 mg Eisen. Für genaue Bestimmungen mufs eine Correctur in der Weise stattfinden, dafs der Metallniederschlag in Salzsäure gelöst, oxydirt und mit Ammoniak wieder gefällt wird. Man verfährt bei der Analyse in der Weise, dafs man die nickelhaltige Eisenlösung mit einem geringen Ueberschufs Schwefelsäure zur Trockne verdampft, den Rückstand mit wenig Wasser aufnimmt, 5 bis 10 g Ammoniumsulfat zusetzt, bis zur klaren Lösung erhitzt und diese Lösung in den Tiegel des Apparates von Riche, in welchem sich 60 bis 70 ccm concentrirtes Ammoniak befinden, bringt. Man verwendet zwei bis drei Accumulatoren und eine Stromstärke von 1,5 bis 2,5 Amp. Die erhaltenen Resultate sind bei Nickel genau (0 bis + 0,1 mg Differenz gefunden gegenüber vorhanden), bei Kobalt etwas zu niedrig (— 1,0 mg). Zur Bestimmung von Nickel im Stahl löst man 250 bis 300 mg in Königswasser, versetzt mit 1 ccm Schwefelsäure und verdampft, bis weifse Dämpfe entstehen; sodann verfährt man in derselben Weise, wie früher angegeben worden ist. Die erhaltenen Resultate sind derartig, dafs für die industrielle Praxis diese Correctur unnöthig erscheint; sie sind auf 0,5 Proc. genau. Die Abscheidung von Kieselsäure und Kohle ist nicht nöthig; ebenso hindern auch die kleinen Mengen Mangan, Phosphor und Chrom im Stahl die Anwendung der Methode nicht; man findet aber auf der Kathode mit dem Eisen fast stets Spuren von Mangan niedergeschlagen. Das Eisen ist hier in zwei verschiedenen Zuständen vorhanden; ein Theil ist in verdünnter Salzsäure löslich, der hierbei verbleibende Rückstand löst sich in Königswasser. Enthält die Lösung nur ganz geringe Mengen Chromsäure, so läfst sich das Nickel in der ammoniakalischen

[1]) Compt. rend. 125, 436—439.

Lösung in dieser Weise nicht durch die Elektrolyse niederschlagen. *Hf.*

E. Pinerùa. Verfahren zur Trennung des Nickels vom Kobalt, des Nickels vom Eisen und des Kobalts vom Aluminium [1]). — Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Nickelchlorürs und Chloraluminiums bei niedriger Temperatur in Aether, welcher mit Salzsäure gesättigt ist, während darin Eisen- und Kobaltchlorür leicht löslich sind. *Brt.*

Gillett Wynkoop. Qualitative Trennungen mit Natriumnitrit bei Abwesenheit von Phosphaten [2]). — Fügt man eine Lösung von Natriumnitrit zu einer Lösung von Ferrosulfat, so entsteht eine tief braune Färbung und in kurzer Zeit entsteht ein grünbrauner, flockiger Niederschlag, der allmählich in ein feines gelbes Präcipitat unter Entwickelung von nitrosen Dämpfen übergeht. Ist eine kleine Menge freier Säure zugegen, so entsteht der Niederschlag fast sofort, rascher noch beim Erwärmen. Von Peccini und Zucco wurde eine ähnliche Fällung erhalten, als sie anstatt Natriumnitrit Baryumnitrat anwandten und hielten diese Autoren ihre gelbe Fällung für basisches Ferrinitrat. Aus den Untersuchungen des Verfassers ergiebt sich aber, dafs der mittelst Natriumnitrit erzielte gelbe Niederschlag keine Salpetersäure enthält. Wird Eisenoxydsalz in analoger Weise behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und unter Entwickelung von Stickoxyden entsteht fast unmittelbar ein dunkelbrauner Niederschlag. Auch hier begünstigt etwas freie Säure oder Hitze die Fällung. Nach Pesci ist dieser Niederschlag $Fe_2O_2(OH)_2$. Verfasser hat nun in derselben Weise auch andere Metallsalze der Eisengruppe geprüft. Aluminium und Chrom werden durch Natriumnitrit beim kurzen Erwärmen vollständig gefällt, während Kobalt, Nickel, Zink und Mangan bei Anwesenheit von etwas freier Säure nicht ausfallen. Aus neutralen Lösungen werden letztere Metalle zuweilen gefällt, nie aber bei Anwesenheit von einigen Tropfen Säure. In der Kälte werden Eisen und etwas Kobalt (als Kobaltnatriumnitrit) gefällt, Chrom und Aluminium fallen jedoch erst beim stärkeren Erhitzen aus. Eisen und Zink sowie Eisen und Mangan liefsen sich nach dieser Methode gut trennen, nur verwendet man besser Eisen in Oxydulform, da der in diesem Falle gewonnene Niederschlag sich leichter auswaschen läfst. *Tr.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 56—58. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 434—436.

Adam Jaworowsky. Der Nachweis von Kobalt bei Gegenwart von Nickel [1]). — Die Lösung des salz- oder salpetersauren Kobalts wird im Falle der Anwesenheit von freier Säure mit Natriumcarbonat neutralisirt, darauf soviel pyrophosphorsaures Natron zugegeben, dafs der Niederschlag von pyrophosphorsaurem Kobalt wieder gelöst wird, und dann die Hälfte der zugefügten Menge von pyrophosphorsaurem Natron an Natriumcarbonat zugegeben. Man verdünnt bis zur Farblosigkeit, schüttelt 8 bis 12 ccm der erhaltenen Flüssigkeit mit 1 bis 2 ccm Paraldehyd und versetzt darauf mit 1 bis 1,5 g Natriumcarbonat, worauf selbst bei äufserst geringem Kobaltgehalt in kurzer Zeit eine schöne Grünfärbung auftritt. Nickel giebt diese Reaction nicht. Nimmt man statt Paraldehyd Benzaldehyd oder Aceton, so färbt sich die Flüssigkeit langsamer und schwächer, wobei ihre Farbe zuweilen schmutziggrün ausfällt. Am besten gelingt die Reaction, wenn man als oxydirendes Agens Brom gebraucht. Die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit krystallisirtem Natriumphosphat geschüttelt, bis die trübe Lösung klar geworden ist. Dann wird vom ungelösten pyrophosphorsauren Natrium abgegossen und bis zur fast völligen Farblosigkeit verdünnt. 6 bis 8 ccm der so erhaltenen Lösung schüttelt man mit 1 bis 1,5 ccm Natriumcarbonat und fünf bis acht Tropfen Bromwasser. Schon bei Gegenwart ganz geringer Mengen Kobalt färbt sich die Lösung deutlich grün. Ein Ueberschufs an Brom ist zu vermeiden. *Mt.*

R. G. Durrant. The action of hydrogen peroxide and other oxidizing agents on cobaltous salts in presence of alkali bicarbonate [2]). — Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Natriumhypochlorit oder anderen Oxydationsmitteln auf Kobaltosalzlösungen, welche ein lösliches Bicarbonat enthalten, entstehen grüne Lösungen, beziehentlich Niederschläge. Die Titration des activen Sauerstoffs zeigt die Bildung einer Kobaltiverbindung an. Der Umstand, dafs die Gegenwart von Kohlensäure unbedingt für die Beständigkeit wie für das Entstehen der Verbindung nöthig ist, deutet darauf hin, dafs man es mit einem Carbonat zu thun hat. Durch einen Ueberschufs von Essigsäure wird die grüne Farbe der Lösung nicht zerstört. Die Farbe wird nur etwas bläulich. *v. Lb.*

E. Dufau. Sur quelques oxydes doubles crystallisés obtenus à hautes températures [3]). — Nach einer Einleitung historischen

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 36, 632—634. — [2]) Chem. News 75, 43. — [3]) Ann. chim. phys. 12, 257—288.

Inhalts beschreibt der Verfasser die von ihm zur Darstellung verschiedener Doppeloxyde angewandte Methode, welche darin bestand, dafs die Componenten (es wurden die Oxyde der Eisengruppe einerseits und Oxyde des Magnesiums und der Erdalkalien andererseits verwendet) unter besonderen Vorsichtsmafsregeln im Moissan'schen Ofen auf hohe Temperaturen erhitzt wurden. Es wird dann speciell über die Darstellung von Chromiten, Ferriten, Manganiten, Kobaltiten und Nickeliten berichtet, wobei Folgendes hervorgehoben sei: Das Chromoxyd, dessen Eigenschaften durch Erhitzen auf 900° sich sehr stark ändern, behält seine sauren Eigenschaften auch bei den höchsten Temperaturen bei, aber seine Sättigungscapacität basischen Oxyden gegenüber ändert sich dabei in merkwürdiger, von Fall zu Fall variirender Weise; das bei 950° analog dem Chromoxyd modificirte Eisenoxyd bildet bei hohen Temperaturen mit basischen Oxyden Salze, die anscheinend basischer sind als Ferrite vom Typus $Fe_2O_3R^{II}O$, die sich bei Temperaturen unterhalb Weifsgluth bilden; sie zeichnen sich auch durch geringere Beständigkeit aus; Mangan, Nickel, Kobalt geben Salze, in denen der saure Bestandtheil die Formel $R^{II}O_2$ (MnO_2, NiO_2, CoO_2) besitzt; auch hier wurden Salze erhalten, die basischer sind als alle bisher bekannten, doch gelang deren Reindarstellung ebenso wenig, wie die der analog unbeständigen sehr basischen Ferrite. Neu dargestellt wurden vom Verfasser: Baryumtetrachromit ($4Cr_2O_3 . BrO$), Magnesiumkobaltit ($CoO_2 . MgO$) und Baryumdinickelit ($2NiO_2 . BaO$). *Br.*

Arthur H. McConnell and Edgar S. Hanes. Researches on the Oxides of Cobalt. Cobalt Dioxide or Cobaltous Anhydrid, Cobaltous Acid and Cobaltites[1]. — Verfasser untersuchen die Ursache der Grünfärbung, welche bei der Oxydation von Kobaltoxyd in Gegenwart von Alkalicarbonaten auftritt. Sie geben eine historische Uebersicht über die Frage und theilen ihre neuen Beobachtungen mit. Kobaltohydroxyd, in Wasser suspendirt, wird durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung oxydirt. Die filtrirte klare, farblose Lösung ist deutlich sauer, entwickelt aus Carbonaten Kohlendioxyd und giebt mit Bicarbonatlösung die charakteristische grüne Färbung. Verfasser nehmen die Bildung von *kobaltiger Säure*, H_2CoO_3, an. Nebenher entstehen Kobaltsalze der kobaltigen Säure. Eine Reihe von Nebenreactionen hindert die Vollständigkeit der Reaction. Die kobaltige Säure ist selbst bei Gegenwart von Oxydationsmitteln unbeständig. Ein

[1]) Chem. Soc. J. 71, 584—590.

wenig beständiger ist die Lösung von Kobaltiten, die entsteht, wenn man Kobaltohydroxyd bei Gegenwart von Bicarbonaten oder Acetaten oxydirt. Aus dem Verhältnifs des nicht an Kohlensäure gebundenen Alkalis zum Kobalt ergiebt sich die Formel K_2CoO_3. Die grüne Lösung wird durch verdünnte Schwefel- und schweflige Säure entfärbt; durch Bicarbonat wird die grüne Farbe wieder hergestellt. Verfasser nehmen im ersteren Falle die Bildung eines Kobaltoxysulfats an, SO_3CoO_2. Concentrirte Schwefelsäure bildet $CoSO_4$. In Gegenwart von Alkalihydroxyd wird Kobaltohydroxyd durch Wasserstoffsuperoxyd nur zu Co_2O_3 oxydirt. Das Kobaltdioxyd, CoO_2, zu isoliren, gelang nicht. *Lt.*

C. Rammelsberg. Ueber die Arsenverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts, bezogen auf eine einzige Grundmischung [1]. — Der Verfasser weist an einem äufserst umfangreichen Analysenmaterial nach, dafs die natürlich vorkommenden Arsenmetalle isomorphe Mischungen und nicht Verbindungen sind. *v. Lb.*

C. Loring Jackson and A. M. Comey. On hydrocobaltocobalticyanic acid and its salts [2]. — Die Verfasser erhitzten Kaliumkobalticyanid mit concentrirter Salpetersäure in der Hoffnung, nitroprussidähnliche Verbindungen zu erhalten. Die Lösung färbte sich bald roth und wurde nach zwei Stunden gelatinös. Diese wurde mit mehr Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, dann wurde sie abfiltrirt und gewaschen. Die gelatinöse rothe Masse enthält altes Kobalt und wird beim Trocknen graugrün. Sie ist jedoch sehr hygroskopisch und färbt sich bei der geringsten Wasseraufnahme sofort wieder roth. Die empirische Formel ist $KH_2Co_3(CN)_{11}.H_2O$. Dieses Salz wird als kobaltokobalticyanwasserstoffsaures Kalium bezeichnet. Die getrocknete Masse löst sich nur langsam in Wasser, bei 60° schneller. Die Lösung reagirt stark sauer. Baryum-, Calcium-, Zink-, Silber- und Mangansalze geben lachsfarbene, Eisenchlorid gelbbraune, Ferrosulfat hellgelbe, Nickelsalze grüngelbe, Kobaltsalze fleischfarbene, Kupfersalze grünblaue und Bleisalze hellgelbe Niederschläge. Keine Fällung giebt Quecksilber und Magnesium. Kaliumsalze fällen secundäres Kaliumkobaltikobaltocyanid von der Formel $K_2HCo_3(CN)_{11}.2H_2O$. Der Baryumniederschlag ist $BaHCo_3(CN)_{11}.1^1/_2H_2O$. Es zeigt Farbenwechsel beim Erhitzen, bei 100° ist es schiefergrau, bei 180° schieferblau, bei 225° reinblau. Das Silbersalz hat die Formel $Ag_3Co_3(CN)_{11}.H_2O$, das Kupfersalz ist $Cu_3[Co_3(CN)_{11}.4H_2O]_2$, das Zinksalz $ZnHCo_3(CN)_{11}\,3H_2O$. Die freie Säure

[1]) Jahrb. f. Min. 1897, II, S. 45—66. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 271—281.

wurde durch Erhitzen von Kobalticyanwasserstoff mit Salpetersäure gewonnen und ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird das Monokaliumsalz in Kobaltihydrat, Kaliumkobalticyanid und ein gelbes, nicht untersuchtes Oel zerlegt. Die beschriebenen Substanzen enthalten alles Kobalt in dem sauren Ion. Kaliumferricyanid scheint sich beim Kochen mit Salpetersäure ähnlich zu verhalten. *v. Lb.*

E. Petersen. Ueber die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen [1]). — Verfasser tritt der von Werner und Miolati aufgestellten Regel entgegen, dafs der absolute Werth der Leitfähigkeit für den Dissociationsgrad der Ammoniakverbindungen ein Mafs sei, da verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der fraglichen Ionen offenbar bei ganz verschiedenen Dissociationsgraden gleiche Leitfähigkeiten ergeben könne. Verfasser unternimmt daher die sicherlich einwandsfreie Methode, die Leitfähigkeiten für verschiedene Verdünnungen bis zu ihrem Grenzwerth (der bei der Verdünnung von 3200 Litern erreicht angenommen wird) bei 0° und gleichzeitig die Gefrierpunktserniedrigungen zu bestimmen, und aus beiden unabhängigen Bestimmungen den van 't Hoff'schen Coëfficienten *i* zu berechnen, der sich aus den Erniedrigungen direct, aus der Leitfähigkeit nach der Gleichung $i = 1 + (h - 1)\alpha$ ergiebt (h = Anzahl der Ionen, α = Dissociationsgrad). Im Folgenden ist v die Verdünnung in Litern, i der van 't Hoff'sche Coëfficient aus dem Gefrierpunkt, α und k wie oben. *Dinitro-Triamin-Kobaltchlorid*, $(NO_2)_2Co(NH_3)_3Cl$, welches nach der Werner'schen Theorie kein Elektrolyt sein sollte, ergab:

v	i	$1 + (k - 1)\alpha$ für $k = 3$	
50	2,41	2,68	$\mu_{1000} = 115,8$,
100	2,67	2,73	also ein ternärer ($k = 3$) Elektrolyt.

Dinitro-Triamin-Kobaltnitrit [2]), $(NO_2)_2Co(NH_3)_3NO_2$, verhält sich als Nichtelektrolyt, indem es kaum leitete und eine nahezu reguläre Gefrierpunktserniedrigung (bei v = 235 ca. 0,0082°) ergab. *Flavo-Kobaltnitrat*, $(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3$, ergab:

v	i	$1 + (k - 1)\alpha$ für $k = 4$	
50	3,29	3,33	$\mu_{1000} = 106,2$,
100	3,53	3,45	ist also quaternär.
200	3,80	3,59	

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 410. — [2]) Im Original steht die Formel des Chlorids.

Croceo-Kobaltnitrat (Formel, wie Flaveo-) ergab anolog:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
100	3,10	3,25	μ_{1000} = 98,3,
200	3,21	3,38	also quaternär.

Praseo-Kobaltchlorid, $Cl_2Co(NH_3)_4Cl$:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
25	3,01	2,81	
50	3,29	3,04	μ_{1000} = 364,7,
100	5,24	3,21	also quaternär.
200	3,45	3,46	

Dichloro-Aethylendiamin-Praseo-Kobaltbromid, $Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2Br$:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=3$	
25	2,50	2,46	
50	2,65	2,59	μ_{1000} = 135,3,
100	2,57	2,65	also ternär.
200	2,67	2,72	

Dibromo-Aethylendiamin-Praseo-Kobaltnitrat, $Br_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
50	3,47	3,27	μ_{1000} = 221?,
100	3,53	3,52	also quaternär.
200	3,64	3,63	

Dichloro-Aethylendiamin-Violeo-Kobaltchlorid, $Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2Cl$

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
100	3,21	3,31	μ_{1000} = 175,7,
200	3,96	3,46	also quaternär.

Dichloro-Aethylendiamin-Violeo-Kobaltnitrat, $Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
50	3,13	3,13	μ_{1000} = 177,1,
100	3,32	3,47	also quaternär.
200	3,74	3,58	

Chloro-Nitro-Tetramin-Kobaltchlorid, $ClNO_2Co(NH_3)_4Cl$:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=4$	
25	3,24	3,10	
50	3,40	3,34	μ_{1000} = 251,1,
100	3,74	3,53	also quaternär.
200	3,85	3,70	

Carbonato-Tetramin-Kobaltchlorid, $CO_3Co(NH_3)_4Br$:

v	i	$1+(k-1)\alpha$ für $k=3$	
50	2,75	2,49	μ_{1000} = 115,2,
100	2,83	2,64	also ternär.
200	2,89	2,68	

Es zeigt sich, dafs die untersuchten Verbindungen theils ternäre, theils quaternäre Elektrolyte sind und dafs die Endleitfähigkeit (also die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen), nach der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung von 1000 Litern bei 25° (= μ_{1000}) zu schliefsen, recht verschieden ist, so dafs die Werner'sche Leitfähigkeitsregel allerdings nichts über die Dissociation lehren kann. Ueber die Art der Ionen lassen die Bestimmungen keine sicheren Schlüsse zu, und vor Allem kann, wie Verfasser mit Recht betont, die Constitution der festen Verbindung aus dem Verhalten der Lösung überhaupt nicht erschlossen werden, zumal fast alle diese Salze in Lösung sich verändern, indem z. B. ihre Leitfähigkeiten sich mit der Zeit ändern. *Ab.*

A. Miolati und G. Rossi. Ueber Fluoride, Doppelfluoride und Fluoroxyfluoride der Kobaltaminverbindungen. I. Luteoreihe [1]). — *Luteokobaltfluohydrat*, $[Co(NH_3)_6]Fl_6H_3$, entsteht einerseits durch Umsetzung von Luteokobaltchlorid mit Fluorsilber (aus Silberoxyd resp. Silbercarbonat und Flufssäure), andererseits aus Luteokobaltcarbonat und Flufssäure. Man concentrirt die Lösung und fällt mit Alkohol, indem das orangegelbe Salz in Wasser sehr leicht löslich ist. Bei 100° ist das Salz beständig, bei 105° entweichen 3 Mol. Fluorwasserstoff; der Rückstand ist in Wasser schwer löslich, beim Erwärmen fällt Kobalthydroxyd und es bildet sich zugleich wenig saures Salz zurück. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ergab jener des Kaliumfluohydrates naheliegende Werthe. — *Luteokobaltfluoridfluoborat*, $Co(NH_3)_6Fl_3 . 3BoFl_3 . HFl$, erhält man aus dem Luteokobaltcarbonat und einem Ueberschufs der Fluorwasserstofflösung von Borsäure; man krystallisirt das Product aus flufssäurehaltigem Wasser. Bei 110 bis 120° verliert das Salz nicht merkbar an Gewicht. — *Luteokobaltchlorid-Siliciumfluorid*, $Co(NH_3)_6Fl_3 . 2SiFl_4$, durch Behandeln von Luteokobaltfluohydrat resp. Luteokobaltcarbonat mit Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heifsem Wasser. — *Luteokobaltfluorid-Fluotitanat*, $2Co(NH_3)_6Fl_3 . 3TiFl_4 . 2HFl$, wird dargestellt aus Luteokobaltcarbonat und der Fluorwasserstofflösung von Titansäure, indem man das Product aus flufssäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Bei 110° verliert das Salz Flufssäure und es hinterbleibt *Luteokobaltfluorid-Titanfluorid*, $2Co(NH_3)_6Fl_3 . 3TiFl_4$. *Sm.*

A. Miolati und G. Rossi [2]) beschrieben *Neue Versuche über*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, V, 183; vergl. auch folgendes Referat. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, VI, 223.

Fluoride, Doppelfluoride und Fluoroxyfluoride der Kobaltaminverbindungen. I. Luteoreihe. Die Verfasser erhielten das *Luteokobaltfluorid-Molybdänoxyfluorid*, $Co(NH_3)_6Fl_3 . 2MoO_2Fl_2$ [1]), durch Behandeln der Lösung von Molybdänsäure in Fluorwasserstoff mit Luteokobaltfluorid; analog bildet sich das *Luteokobaltfluorid-Wolframoxyfluorid*, $Co(NH_3)_6Fl_3 . 2WoO_2Fl_2$. Wird die Lösung von Ammoniumfluoroxyuranat, $UrO_2Fl_5(NH_4)_3$, mit Luteokobaltfluorid versetzt, so fällt ein blafsgelbes Pulver des *Luteokobaltfluorid-Uranoxyfluorids*, $Co(NH_3)_6Fl_3 . 2UrO_2Fl_2$. Beim Zusammenbringen des Luteokobaltfluorids resp. -carbonats mit einem Ueberschufs der verdünnten Lösung von Ammoniummetavanadat in Fluorwasserstoffsäure resultirt *Luteokobaltfluorid-Vanadinoxyfluorid-Fluorwasserstoff*, $2Co(NH_3)_6Fl_3 . 5VdO_2Fl . 7FlH$. *Sm.*

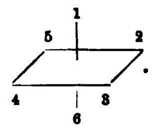
A. Miolati. Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto [2]). — Beim Versuch, Carbonatotetraminkobaltirhodanid nach der Methode von Jörgensen [3]) durch Fällen mit Alkohol einer oxydirten Lösung von Kobaltorhodanid im Ammoniumcarbonat darzustellen, erhält Verfasser glänzendrothe Prismen von *Carbonatotetraminkobaltibicarbonat*, $[Co, CO_3 . (NH_3)_4]HCO_3 + H_2O$. Das Rhodanion wird bei der Oxydation nicht zerstört, sondern bleibt in der Mutterlauge. Verfasser führt daher die Ausfällung des Bicarbonats auf die Löslichkeitsverhältnisse des betreffenden Salzes und der Rhodanide in wässerigem Alkohol zurück. Entgegen Vortmann verliert das Salz im Trockenschrank bei circa 100° nicht nur das Krystallwasser, sondern viel mehr an Gewicht. In Wasser ist es löslich und die wässerige Lösung zeigt bezüglich der molekularen Leitfähigkeit das Verhalten eines Neutralsalzes mit einem zweibasischen Anion und zwei einwerthigen Kationen, so dafs Verfasser die Bildung eines Pyrocarbonats, $\{[Co . CO_3 (NH_3)_4]CO_2\}_2O$, für wahrscheinlich hält. *Lt.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. V. Mittheilung. Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenclatur [4]). — Verfasser schlägt die consequente Durchführung der zum Theil bereits vorhandenen Nomenclatur vor, nach der alle aus der Farbe abgeleiteten Namen vermieden sind und bei der die Namen durch Aneinanderreihen der die Verbindung bildenden Atomgruppen zusammengesetzt sind. Alle diejenigen Atome resp. Atomgruppen, deren Verhalten darauf

---

[1]) Bei vorsichtigem Calciniren des Salzes hinterbleibt das normale *Kobaltmolybdat*, MoO_4Co. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **6**, 344. — [3]) Zeitschrift anorg. Chem. **2**, 279. — [4]) Daselbst **14**, 21—27.

hindeutet, dafs sie Bestandtheile des complexen Radicals sind, sollen vor die Benennung des Metalls gesetzt werden und zwar in der Reihenfolge: Säureradicale, ammoniakähnlich wirkende Radicale, Amingruppen. (Die Wassergruppe wird durch aquo bezeichnet.) Zur Bezeichnung etwaiger Fälle von geometrischer Isomerie sollen vorgesetzte Zahlen die Stellung im Octaëder bedeuten:



Unter einer Kobaltiaksalzreihe ist die Gesammtheit aller Verbindungen zu verstehen, welche dasselbe complexe Radical enthalten. Verfasser zeigt an einer tabellarischen Zusammenstellung der alten und neuen Namen, sowie der Formeln sämmtlicher bisher bekannter complexer Kobaltverbindungen die Anwendbarkeit der von ihm vertretenen Nomenclatur. Sämmtliche Kobaltverbindungen sind seiner Theorie gemäfs in folgende sechs Classen eingetheilt: Das complexe Radical ist 1. ein dreiwerthiges Kation; 2. ein zweiwerthiges Kation; 3. ein einwerthiges Kation; 4. ein Nichtelektrolyt; 5. ein einwerthiges Anion; 6. ein dreiwerthiges Anion. *Lt.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. VI. Mittheilung. — Arnold Klein. Ueber 1-, 6-Dichlorotetraminkobaltisalze (Chloropraseosalze)[1]. Als Ausgangsmaterial diente *1-, 6-Dichlorotetraminkobaltbisulfat*, $[Co.Cl_2(NH_3)_4]SO_4H$, welches sich wegen seiner relativ grofsen Löslichkeit zur Darstellung der übrigen Salze dieser Reihe eignet. Zur Darstellung des Bisulfats wurde Carbonatotetraminkobaltchlorid in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt, bis sämmtliche Kohlensäure entwichen war, die Substanz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und bis zum Aufhören des Aufschäumens mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die Lösung des Bisulfats ist relativ beständig, doch ändert sich allmählich die grüne Farbe über Blau, Violett, Farblos, Rothviolett in Roth. Die Farbenänderung ist durch Ersatz von Chlor durch Wasser im Complex bedingt: Dichlorotetraminbisulfat geht in Chloroaquotetraminsulfat und Salzsäure über. — Das hellgrüne Praseo*chlorid* ist weniger löslich als das Bisulfat; es verändert in wässeriger Lösung rascher als letzteres seine Farbe, indem es in Diaquotetraminchlorid übergeht. Analog ist das *Bromid*. Das zeisiggrüne *Jodid* ist

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 28—31.

leicht löslich und zersetzt sich trocken bald unter Ausscheidung von Jod. Die neutrale Lösung wird durch Silbernitrat hellgrün gefällt; der Niederschlag wird beim Erwärmen schwarz, wobei ein eigenthümlicher Geruch auftritt. In salpetersaurer Lösung giebt das Jodid mit Silbernitrat direct Halogensilber. Analog dem Jodid ist das dichroitische *Fluorid*. Das Nitrat ist schwer löslich und wasserfrei (entgegen Vortmann). Silbernitrat giebt damit erst beim Erwärmen Chlorsilber. Das schwer lösliche *Nitrit*, welches mit $1^1/_2$ Aeq. krystallisirt, bildet ein prachtvoll grünes, krystallinisches Pulver. Es ist structurisomer mit dem Jörgensen'schen [1]) Salz. Silbernitrat fällt aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung erst beim Erhitzen Chlorsilber. — Es wurden ferner dargestellt: das *Rhodanid* (hellgrün, schwer löslich), das *Platinchlorid* (dunkelgrün, schwer löslich), das *Platochlorid* (grün, schwer löslich, zersetzlich), das *Aurichlorid* (schwer löslich, leuchtend grün, beständig), das *Bichromat* (schwer löslich, gelbgrün), das *Chromicyanid* (dunkelgrün, schwer löslich, sehr beständig), das *Ferrocyanid* (grün, schwer löslich, zersetzlich), ferner mehrere äufserlich nur wenig verschiedene Salze der Quecksilberchlorwasserstoffsäure. — Silbernitrat und Wismuthnitrat geben mit der Bisulfatlösung grüne, schwer lösliche Verbindungen, in denen das saure Wasserstoffatom des Bisulfats durch Silber resp. Wismuth ersetzt ist. *Lt.*

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. IX. Mittheilung. Ueber Triamin- und Diaminkobaltsalze [2]). — Verfasser betont zunächst gegenüber Jörgensen, dafs die von ihm vorgeschlagene Erklärung einiger Isomeriefälle durch stereochemische Betrachtungen keineswegs einen wesentlichen Bestandtheil der von ihm vertretenen Theorie der Constitution der Metallammoniakverbindungen bildet: Stereoisomerie ist nur da anzuwenden, wo die Thatsachen es erfordern. Er stellt zunächst die bis jetzt bekannten Isomeriefälle in der Kobaltiakclasse zusammen: $[Co.Br.(NH_3)_6]SO_4$ mit $[Co.SO_4.(NH_3)_5]Br$; $[Co.NO_3.(NH_3)_5]SO_4$ mit $[Co.SO_4.(NH_3)_5]NO_3$; $[Co.Br.(NH_3)_5]C_2O_4$ mit $[Co.C_2O_4.(NH_3)_5]Br$; $[Co.Cl.NO_2.(NH_3)_4]Cl$ mit $[Co.Cl_2.(NH_3)_4]NO_2$. Neben diesen Fällen von Structurisomerie sind noch andere bekannt, zu deren Erklärung stereochemische Betrachtungen herangezogen werden müssen: die Croceo- und Flavosalze, $[Co.(NO_2)_2.(NH_3)_4]X$, und die beiden Reihen der Dichlorodiäthylendiaminsalze, $[Co.Cl_2.(NH_2.CH_2)_2]X$. Da mithin die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 195. — [2]) Daselbst 15, 143—172.

Stereoisomeriefälle sich mit abnehmendem Ammoniakgehalt zu mehren scheinen, so untersucht Verfasser die Triamin- und Diaminreihe. Die Constitution der Dichloroaquotriaminsalze (= Dichrosalze) ergiebt sich aus ihrer Analogie mit der von Klein[1]) studirten Dichlorotetraminreihe[2]): sie bilden ein saures Sulfat, welches mit Silbernitrat ein schwer lösliches Salz giebt. Aus der Bisulfatlösung wird durch Salpetersäure das schwer lösliche Nitrat gefällt, welches durch Salzsäure in das Chlorid übergeht. Löst man das Bisulfat in Wasser und fällt, sobald die Lösung blau geworden ist, mit Alkohol, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches graublaues Chlorodiaquotriaminkobaltisulfat. Läfst man dagegen die wässerige, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Bisulfats einige Stunden stehen, so erhält man ein schön violett gefärbtes, schwer lösliches Sulfat, welches mit dem graublauen isomer ist. Das graublaue Sulfat geht in wässeriger Lösung durch Salzsäure in Dichloroaquotriaminchlorid (Dichrochlorid) über, während das violette Sulfat damit ein Chlorodiaquotriaminchlorid giebt, welches allmählich in Dichrochlorid zurückverwandelt wird. Wird dagegen das leicht lösliche graublaue Sulfat mit concentrirter Salzsäure verrieben, so erhält man ein dem Dichrochlorid (wahrscheinlich) isomeres Salz, das sich in einigen Eigenschaften von letzterem unterscheidet: es ist ein aschgraues Pulver, während Dichrochlorid fein gevulvert grüngrau ist; es löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe, die sich in Violett verwandelt, während Dichrochlorid sich anfangs mit grüner Farbe löst, die allmählich über Blau in Violett übergeht. In beiden Fällen handelt es sich nach Verfasser um geometrische Isomerie: das violette, schwer lösliche Sulfat ist seiner Meinung nach ein 1-Chloro-2-3-diaquotriaminsalz

$$\left[\begin{array}{ccc} & Cl & \\ H_2O & | & NH_3 \\ & \diagup\!\!-\!\!\!+\!\!-\!\!\diagup & \\ H_2O & | & H_2O \\ & NH_3 & \end{array}\right] SO_4,$$

das leicht lösliche graublaue dagegen ein 1-Chloro-2-4-diaquotriaminsalz

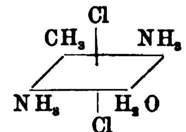
$$\left[\begin{array}{ccc} & Cl & \\ H_2O & | & NH_3 \\ & \diagup\!\!-\!\!\!+\!\!-\!\!\diagup & \\ NH_3 & & H_2O \\ & NH_3 & \end{array}\right] SO_4.$$

[1]) Siehe vorsteh. Referat. — [2]) Vgl. Jörgensen, diesen JB., S. 870.

Das graue Chlorid ist wahrscheinlich 1-2-Dichloro-4-aquotriaminchlorid

Cl
H_2O NH_3
NH_3 Cl
NH_3
Cl,

im Gegensatz zu Dichrochlorid, welches als 1-6-Dichloroaquotriaminsalz



aufzufassen ist. — (Ferner stellte Verfasser ein unlösliches violettrothes Chlorooxalatotriamin dar, welches wahrscheinlich stereoisomer mit dem von Jörgensen[1]) dargestellten indigblauen Salz ist.) In der Diaminreihe liefsen sich ebenfalls Stereoisomeriefälle nachweisen. Die Constitution der Dichlorodiaquodiaminsalze mufs ganz analog der der Dichlorotetramin- und Dichloroaquotriaminreihe sein, wie aus der vollständigen Analogie im chemischen Verhalten der drei Reihen hervorgeht. Das Diaminbisulfat giebt mit Salzsäure ein Diaminchlorid, welches sich grün löst. Ein isomeres Chlorid, das sich blau löst, wurde dargestellt, indem das aus dem Diaminbisulfat erhaltene Chlorotriaquodiaminsulfat mit concentrirter Salzsäure verrieben wurde. Verfasser nimmt an, dafs das eine ein 2,3-Diaquo-, das andere ein 2,4-Diaquosalz ist. Verfasser macht zum Schlufs auf die Regelmäfsigkeit in der Farbe der Kobaltiakverbindungen aufmerksam: Beim stufenweisen Ersatz von NH_3 durch Wasser im Complex ändert sich die Farbe von Purpur nach Blau. — Experimenteller Theil. *Triaminkobaltsalze.* Als Ausgangsmaterial diente Dichloroaquotriaminchlorid (Dichrochlorid), welches durch Quecksilberchlorid von Tetraminsalz gereinigt wurde. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Chlorid in leicht lösliches, graugrünes Bisulfat verwandelt. Die anfangs grüne Lösung des Bisulfats verändert sich über Blau nach Violett, wobei sich violettes Chlorodiaquotriaminsulfat ausscheidet. Das Bisulfat giebt mit Silbernitrat ein grünes Silbersalz, welches durch Wasser unter Ausscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Das graugrüne Nitrat wird aus dem Chlorid durch concentrirte Salpetersäure erhalten. Die Lösung ist anfangs grün,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 434.

dann blau. Wird eine blau gewordene Lösung des Bisulfats mit Alkohol gefällt, so erhält man ein leicht lösliches graublaues Chlorodiaquotriaminsulfat, welches in Wasser mit indigblauer Farbe löslich ist. Aus der Lösung scheidet sich allmählich das isomere, schwer lösliche, violette Chlorodiaquotriaminsulfat ab. Wird das lösliche graublaue Sulfat mit concentrirter Salzsäure verrieben, so entsteht aschgraues Chlorid (isomer mit Dichrochlorid), aus der Lösung des graublauen Sulfats dagegen wird durch Salzsäure Dichrochlorid gefällt. Das aschgraue Chlorid löst sich in Wasser mit blauer Farbe, während Dichrochlorid sich grün löst. Durch Verreiben des grauen Chlorids mit Salpetersäure entsteht ein noch nicht näher untersuchtes Nitrat, welches aber heller grün als Dichronitrat ist. Aus der wässerigen Lösung des grauen Chlorids scheiden Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure die entsprechenden Dichrosalze aus. Das oben erwähnte violette, schwer lösliche Chlorodiaquotriaminsulfat geht durch Verreiben mit Salzsäure in das entsprechende Chlorid über. Umgekehrt wird aus einer Lösung dieses Chlorids durch Schwefelsäure das violette Sulfat gefällt. Das Chlorid ist dunkelviolett und löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Die erwärmte Lösung scheidet, mit Salzsäure versetzt, wieder Dichrochlorid ab. Dichrochlorid giebt mit Silbersulfat nach wiederholtem Eindampfen des Filtrats und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser rothviolettes, unlösliches *Sulfatodiaquotriaminsulfat*, $[Co.SO_4(H_2O)_2.(NH_3)_3]SO_4 + 1\,aq$. Durch Salzsäure erhält man daraus Dichrochlorid und Chlorodiaquotriaminsulfat. Ein Sulfatochlorid konnte nicht dargestellt werden. Aus dem Jörgensen'schen Oxalochlorotriaminkobalt wurde durch Silbernitrat *Oxalodiaquotriaminnitrat* hergestellt in seidenglänzenden, carmoisinrothen Krystallen, die in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht löslich sind. Dieses Nitrat wird durch Salzsäure in violettes, unlösliches *Chlorooxaloaquotriaminkobalt* übergeführt. Durch Natriumnitrit erhält man aus dem Oxalonitrat *Nitrooxalotriaminkobalt* in fettglänzenden, schuppigen, ziegelrothen Kryställchen, welche in Wasser unlöslich sind. — *Diaminkobaltireihe.* Als Ausgangsmaterial diente Tetranitritodiaminkobaltikalium, welches nach einer etwas modificirten Jörgensen'schen Methode gewonnen wurde. Das Kaliumnitrit mufs chemisch rein sein. Durch Aenderung der Versuchsbedingungen kann man auch reines Trinitrotriaminkobalt erhalten. Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefel- und Salzsäure wurde aus dem Kaliumsalz *Dichlorodiaquodiaminkobaltibisulfat* dargestellt, leicht lösliche, malachitgrüne Krystalle. Die grüne

Lösung wird bald blau. Durch Fällen der grünen Bisulfatlösung mit Salpetersäure resp. Salzsäure wurden das *Nitrat* und das *Chlorid* dargestellt, beide leicht löslich, grün. Die grünen Lösungen gehen in blaue über. Das trockene Nitrat ist zersetzlich. Läfst man die Bisulfatlösung, mit etwas Schwefelsäure angesäuert, im Exsiccator eindunsten, so entsteht durch Ersatz von Chlor durch Wasser im Radical das wenig lösliche indigblaue *Chlorotriaquodiaminsulfat.* Verreibt man das Bisulfat wiederholt mit concentrirter Salzsäure, so erhält man ein leicht lösliches, grünes *Dichlorodiaquotriaminchlorid*, welches mit dem oben erwähnten isomer ist, sich von ihm aber dadurch unterscheidet, dafs es sich in Wasser direct mit blauer Farbe löst. *Lt.*

S. M. Jörgensen. Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen[1]). IX. Mittheilung. — 1. *Ueber Praseo- und Violeokobaltsalze.* Die Existenz von isomeren Praseo- und Violeokobaltsalzen in der Aethylendiaminreihe erklärt Verfasser entgegen Werner nicht durch geometrische Isomerie, sondern durch Structurisomerie, und zwar innerhalb der Aethylendiamingruppe. Die von Werner erwartete Verschiedenheit der Praseo- und Violeosalze der Ammoniakreihe ist nicht vorhanden. Auch die Sulfato- und Oxalatopentamminsalze lassen sich vorläufig nicht in Uebereinstimmung mit der Werner'schen Theorie bringen. Gegen die von Werner aus Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schlüsse macht Verfasser Einwände, wobei er allerdings Leitfähigkeit bei 25° mit Leitfähigkeit bei 0°, sowie ursprüngliche Leitfähigkeit und Leitfähigkeit nach erfolgter Umsetzung verwechselt. Auch gegen die von Werner vertretene Nomenclatur[2]) protestirt er hauptsächlich, weil sie zum Theil die Thatsache der geometrischen Isomerie als feststehend annimmt. 2. *Ueber Praseo- und Dichrosalze.* Die von Klein[3]) angegebene Darstellungsmethode des Praseobisulfats wird verbessert und eine Reihe von bequemen Darstellungsmethoden angegeben. Das Praseochlorid soll entgegen Klein und in Uebereinstimmung mit Rose 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Dithionat ist entgegen Klein leicht zu erhalten. Die gegenseitige Umwandlung von Chlorid und Bisulfat erfolgt leicht. — Die Analogie der Dichrosalze mit den Praseosalzen, für welche physikalisch-chemische Gründe vorlagen, besteht nach Verfasser auch auf rein chemischem Gebiet. Aus Dichrochlorid (welches durch Salzsäure aus Triaminnitrit dar-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 404—422. — [2]) Dieser JB., S. 864. — [3]) Dieser JB., S. 865.

gestellt war), entsteht durch halb concentrirte Schwefelsäure *saures Dichrosulfat*, $Cl_2.CO(NH_3)_3OH_2.SO_4H$, welches löslich ist und durch Salzsäure in Dichrochlorid zurückverwandelt wird. Eine concentrirte Lösung des Bisulfats verändert ihre Farbe von Graugrün nach Violett, indem *Chlorodiaquotriaminsulfat* entsteht. Unter Salzsäure verwandelt sich letzteres in Dichrochlorid zurück. Mit Silbernitrat giebt das Bisulfat eine schwer lösliche Verbindung, in der das saure Wasserstoffatom des Bisulfats durch Silber ersetzt ist. Das Salz zersetzt sich mit Wasser zu Chlorsilber und einer blauen Lösung. Salpetersäure fällt aus der wässerigen Lösung des Bisulfats schwer lösliches dichroitisches *Dichronitrat*. Sämmtliche Reactionen der Dichrosalze sind ganz analog denen der Praseosalze. *Lt.*

Fritz Reizenstein. Ueber einige Metallsalze mit organischen Basen [1]). — Zuerst werden im Anschlufs an eine frühere Arbeit [2]) neu beschrieben: Tetrapyridinnickelchlorür, $NiCl_2$ 4 Pyr; Monopyridinnickelchlorür, $NiCl_2$ 1 Pyr; Tetrapyridinkobaltchlorür, $CoCl_2$ 4 Pyr; Monopyridinkobaltchlorür, $CoCl_2$ 1 Pyr; Monochinolinkobaltchlorür, $CoCl_2$ 1 Chin. Auch Kobalt- und Nickelsulfat geben Pyridinverbindungen, deren Analyse aber noch nicht abgeschlossen ist; wasserhaltige Kobaltchlorürpyridin- und -chinolinverbindungen darzustellen, ist bis jetzt nicht möglich gewesen. Interessant ist es, den Einflufs der Anzahl von Pyridin- und Chinolinmolekülen auf die Färbung der bis jetzt bekannten Kobalt- und Nickelchloridverbindungen zu verfolgen:

$NiCl_2$ 1 Pyr gelb	$CoCl_2$ 1 Pyr hellblau	$CoCl_2$ 1 Chin hellblau
$NiCl_2$ 2 Pyr grüngelb	$CoCl_2$ 2 Pyr violett	$CoCl_2$ 2 Chin blau
$NiCl_4$ 4 Pyr blaugrün	$CoCl_2$ 4 Pyr pfirsichblüthroth	$CoCl_3$ 4 Chin roth.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, Nickel- und Kobaltsalze mit mehr als vier Pyridinmolekülen darzustellen, während Varet [3]) die Körper $CdBr_2$ 6 Pyr und $CuBr_2$ 6 Pyr beschreibt. Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser den Schlufs, dafs bei einem und demselben Metall das Eintreten einer bestimmten Anzahl von Pyridinmolekülen von dem mit dem betreffenden Metall in Bindung befindlichen Säurerest abhängt, während bei Salzen mit dem gleichen Säurerest der Metallcharakter seinen Einflufs geltend macht. Ob sich dieser Schlufs immer bestätigt, und ob sich auf Grund der Stellung der Elemente im periodischen Systeme gewisse Gesetzmäfsigkeiten ergeben werden, kann erst nach Unter-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 254—263. — [2]) Ann. Chem. 283, 270. — [3]) Compt. rend. 112, 390.

suchung eines gröfseren Thatsachenmaterials gefunden werden. — Nach Werner ist sechs die höchste Anzahl von Ammoniakmolekülen, die mit einem Metall zusammentreten können. Es bleibt dann die Frage offen, wie die Verbindung $CaCl_2 . 8 NH_3$ unterzubringen ist. Wahrscheinlich ist der Raum der Atome hierbei von Einflufs. *Hz.*

Mangan und Chrom.

C. Engels[1]) hat sein Verfahren[2]) zur *quantitativen Bestimmung von Mangan durch Elektrolyse* der Sulfatlösung in Gegenwart von Chromalaun und Ammonacetat weiter ausgearbeitet und bewährt gefunden. Zur directen Bestimmung des Mangans in Manganaten und Permanganaten werden dieselben in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd reducirt und dann nach Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure wie gewöhnlich elektrolysirt. Freie Essigsäure mufs dabei durch Ammoniak abgestumpft werden. Die elektrolytische Methode ist der directen Bestimmung durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nach Jannasch vorzuziehen, welche letztere sich aber vorzüglich zur Trennung des Mangans eignet. Für die Stromdichte $ND_{100} = 0,8$ bis 1 Amp. empfiehlt es sich, für 0,2 bis 0,3 g Mangan 1 bis 3, am besten 2 g Chromalaun zuzusetzen. — Die Abscheidung des Mangans in Gegenwart von Chromalaun und Ammonacetat läfst sich auch mit schwachen Strömen und niedrigen Spannungen bewerkstelligen; sie erfolgt in der Kälte bei einer Spannung von 1,25 Volt, bei 80° bereits bei einer solchen von 1 bis 1,1 Volt, also noch unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers. Bei 1,4 Volt und 0,05 Amp. dauert die Fällung bei 80° neun Stunden. Erwärmen auf 80° ist dabei durchaus nothwendig. Bei Anwendung schwacher Ströme ist schon ein Zusatz von 2 g Ammonacetat und 0,5 g Chromalaun hinreichend. — Statt des Chromalauns kann man in Fällen, wo dessen Anwesenheit nicht angängig ist, Alkohol zusetzen (10 ccm); die Spannung mufs dann aber mindestens 2 Volt betragen. — Das Verhältnifs des Mangansuperoxyds zum Manganoxyd im ungeglühten Niederschlage ist von der Spannung, der Temperatur und der Concentration abhängig; mit Zunahme der Spannung und der Temperatur steigt die Menge des Superoxyds bis zu 50 Proc. — Die Wirkung des Chromalauns und des Alkohols scheint in einer

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 286—289, 305—308. — [2]) Daselbst 2, 413—416.

durch einen Reductionsprocefs hervorgerufenen Auflockerung des an und für sich spröden, metallartigen Niederschlages, und einer Umwandlung desselben in ein feines, zusammenhängendes Pulver zu bestehen, wobei der an der Anode elektrolytisch entwickelte Sauerstoff wahrscheinlich wesentlich betheiligt ist. *Wy.*

A. Longi und S. Camilla. Ueber die Bestimmung des Mangans in Lösung von Manganoxydulsalzen und Permanganaten [1]). — Die Methode Volhard's [2]) der Titrirung der Manganoxydulsalze mit übermangansaurem Kalium giebt, Meineke's [3]) Kritik entgegen, gute Resultate und ist zu empfehlen. Es liegt kein Grund vor, jenes Verfahren durch das von Meineke [4]) angegebene zu ersetzen. — Longi und Camilla haben Volhard's Methode umgekehrt, um mit Hülfe einer Manganoxydulsalzlösung von bekanntem Gehalte Lösungen von übermangansauren Salzen zu titriren. *Brt.*

Leop. Schneider. Ein Beitrag zu den vergleichenden Manganbestimmungen in Stahl und Eisen von L. Rürup [5]). — Die bei Stahlanalysen in Betracht kommenden Mengen Mangan werden in salpetersaurer Lösung augenblicklich und vollkommen zu Uebermangansäure oxydirt und können sodann mit Wasserstoffsuperoxyd titrirt werden. (Vgl. Rürup, JB. f. 1896, S. 2154.) *Hf.*

Harry Brearley. Separations with alcaline acetates. Vorläufige Mittheilung [6]). — Wie früher [7]) vom Verfasser gezeigt wurde, ist die Trennung des Eisens vom Mangan durch Natrium- oder Ammoniumacetat um so unvollständiger, je gröfser der Ueberschufs des Acetats ist. Doch wird, wie ebenfalls schon früher [8]) angeführt, die ungünstige Wirkung des Acetatüberschusses bei Mangan und anderen Metallen aufgehoben durch einen Ueberschufs an freier Essigsäure. Die Reaction zwischen Eisenchlorid und Natriumacetat verläuft nach der Gleichung: $6\,NaC_2H_3O_2, 3\,H_2O + Fe_2Cl_6 = 6\,NaCl + Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 18\,H_2O$. Hiernach sind zur Fällung von 1 g als Chlorid in Lösung befindlichem Eisen 8 g krystallisirtes Natriumacetat erforderlich. Da man aber bei der Trennung mit essigsaurem Natron die Eisenlösung so lange mit Natriumcarbonat versetzt, als sich der entstehende Niederschlag von Eisenhydrat in dem noch vorhandenen Eisenchlorid löst und nur die zur Fällung des letzteren nothwendige Acetatmenge zugesetzt zu werden braucht, so ist die in Wirklichkeit

---

[1]) Ann. chim. farm. 25, 49—64; Gazz. chim. ital. 27, I, 97—117. — [2]) JB. f. 1879, S. 1048. — [3]) JB. f. 1885, S. 1935. — [4]) JB. f. 1883, S. 1566. — [5]) Chemikerzeit. 21, 41. — [6]) Chem. News 75, 253—254. — [7]) Daselbst, S. 13. — [8]) Daselbst 74, 16.

erforderliche Menge desselben viel geringer. Dieselbe hängt auch ab von der Menge der vorhandenen neutralen Salze. Verfasser bestimmte die Eisenhydratmengen, die sich im Eisenchlorid klar lösen und fand, dafs bei derselben Menge Gesammteisen jene Mengen bei Gegenwart von salpetersauren Salzen gröfser sind, als bei Chloriden. Bei Gegenwart von nur Chloriden gingen bei den Versuchen des Verfassers 87,4 Proc., bei Gegenwart von nur Nitraten 89,5 Proc. des Gesammteisens beim „Neutralisiren" mit Natriumcarbonat als Hydrat in Lösung. Aehnlich sind die Mengen bei der Verwendung von Ammoncarbonat. Verfasser giebt einige Resultate, die er erhielt bei der Prüfung der Frage, welche Mengen Acetat und freier Essigsäure bei der Eisenfällung die brauchbarsten Resultate geben. *Bm.*

Ach. Livache. Du rôle du manganèse dans certaines oxydations [1]). — Verfasser hat früher schon gezeigt, dafs bei Zusatz von Mangan zu leicht oxydirbaren Stoffen die Oxydation viel schneller verläuft als bei Zusatz anderer Metalle. Die trocknenden Oele zeigen diese Erscheinung in hohem Mafse. Bei Gegenwart von Mangan ist die Oxydation von Leinöl in sechs Stunden vollständig, bei Gegenwart von Blei erfordert die vollständige Oxydation 24 Stunden; Kupfer, Zink und Kobalt erfordern 30 bis 36 Stunden. Bei Zusatz von Nickel, Eisen und Chrom ist die Oxydation auch nach 48 Stunden nicht beendigt. Bei diesen Oxydationen wirkt das Mangan als Sauerstoffüberträger. *Mr.*

P. Kusnetsoff. Ueber Hydrate des Manganbromids [2]). — Das Tetrahydrat des Manganbromids schmilzt bei 64,3° und zersetzt sich hierbei zu dem niederen Hydrat, welches ein rosarothes Pulver darstellt. Aus dem Filtrat scheidet sich bei 0° das Hexahydrat ab. *Br.*

O. T. Christensen. Ueber die Bildung der Manganiverbindungen [3]). — Durch Einwirkung von Uebermangansäure auf Manganoxydul können (nach der Gleichung: $Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3$) verschiedene Manganisalze hergestellt werden; so z. B. entsteht aus Mangansulfat, Kaliumpermanganat und einer wässerigen gesättigten, mit Eisessig versetzten Phosphorsäurelösung beim Erwärmen auf 100° das Manganiphosphat. Manganisalze entstehen ferner auch durch Oxydation von Mangansalzen, beispielsweise mit Hülfe von Fehling'scher Lösung, wobei Manganitartrat

[1]) Compt. rend. **124**, 1520—1521. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 288; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 329. — [3]) Bull. de l'Acad. (Kopenhagen 1896), S. 94—112; Ref.: Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 141.

gebildet wird. Letzterer Körper zeigt die Eigenschaft der Sauerstoffübertragung, indem er einen Theil seines Sauerstoffs an oxydable Substanzen abgiebt und sich dann wieder von selbst an der Luft oxydirt. *Br.*

H. N. Morse, A. J. Hopkins und M. S. Walker. Die Reduction von Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd[1]). — Läſst man eine von MnO_2 durch Asbest abfiltrirte Permanganatlösung stehen und schützt sie vor dem directen Sonnenlicht, so ändert sich der Titer auch während langer Zeit nicht. Enthält dagegen eine solche Lösung Suspensionen von MnO_2, so wird das Permanganat ziemlich schnell reducirt, wobei drei Fünftel seines disponiblen Sauerstoffs entweichen. Eine solche Sauerstoffentwickelung aus Permanganat tritt manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur auf und wird auf dem Wasserbade schnell beendigt. Gut zeigen läſst sich dies Verhalten, wenn man zu einer Mangansulfatlösung das Doppelte der Menge Permanganat zusetzt, als zur Bildung von MnO_2 nöthig ist, und dann in heiſses Wasser stellt, nach zwei bis fünf Stunden ist dann die Lösung vollkommen entfärbt. Erhitzt man nach eingetretener Entfärbung, wobei also drei Fünftel des disponiblen Sauerstoffs entwichen sind, weiter, so verliert auch MnO_2 eine geringe Sauerstoffmenge. Da die Reduction des MnO_2 aber bedeutend schwieriger erfolgt als die des $KMnO_4$, so ist die Erklärung, wonach MnO_2 Sauerstoff entwickle und sich auf Kosten des Kaliumpermanganats regenerire, hinfällig. Bei dieser Reduction geht aus einer neutralen KMO_4-Lösung alles Kalium in den Niederschlag, so daſs die Flüssigkeit auch nach der Reduction immer neutral bleibt. Die freie Uebermangansäure wird auf dem Wasserbade schon nach 15 Minuten vollkommen von MnO_2 entfärbt. Aus der Menge des entwickelten Sauerstoffs im letzten Falle wird für die Reduction folgende Gleichung aufgestellt: $2HMnO_4 = H_2O + 2MnO_2 + 3O$. *Mr.*

H. N. Morse. Die Reduction von Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd[2]). — Alle Reductionsmittel und gefälltes Mangansuperoxyd entbinden aus angesäuerten Lösungen von Kaliumpermanganat Sauerstoff. Der Gegenwart von Mangansuperoxyd ist die beobachtete Unbeständigkeit von Kaliumpermanganatlösungen zuzuschreiben, welches unter Bildung immer gröſserer Mengen desselben bis zu drei Fünftel des activen Sauerstoffes der Uebermangansäure frei macht. Ist die Lösung gut filtrirt, so

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 12—13; Amer. Chem. J. 18, 401—419. —
[2]) Ber. 30, 48—50.

zersetzt sie sich im Dunkeln und im zerstreuten Tageslichte nicht. Mangansuperoxyd ist in gefälltem Zustande nur bei Gegenwart von Uebermangansäure oder Kaliumpermanganat beständig, sonst entwickelt es Sauerstoff unter Bildung von Verbindungen wie: $MnO . 5 MnO_2$; $MnO . 10 MnO_2$; $MnO . 15 MnO_2$ u. s. w., welche aber ihrerseits durch Kaliumpermanganat oder Uebermangansäure wieder in MnO_2 übergeführt werden. Bleisuperoxyd endlich entwickelt aus mit Salpetersäure angesäuerter Kaliumpermanganatlösung Sauerstoff nach der Gleichung: $2 HMnO_4 + 3 PbO_2 = H_2O + 2 MnO_2 + 3 PbO + 3 O_2$. Diese Methode bietet zugleich eine bequeme Darstellungsweise von Sauerstoff dar. *Ltm.*

G. de Chalmot. Silicide of Chromium[1]). — Während Moissan durch Erhitzen von Silicium mit einem Ueberschufs von Chrommetall ein Silicid, $SiCr_2$, erhielt, stellte der Verfasser durch Glühen von Chromoxyd mit Kieselsäure und Holzkohle ein in langen Nadeln krystallisirendes Silicid, $SiCr$, dar. Dasselbe ist von grüner Farbe mit metallischem Glanz. Es wurde zur quantitativen Untersuchung in Flufssäure gelöst, wodurch bewirkt wurde, dafs der ungelöste Rückstand von freiem Silicium in Abzug gebracht werden konnte, denn von letzterem liefs es sich weder mechanisch noch durch Salzsäure oder Königswasser trennen. *v. Lb.*

Hanns Freiherr v. Jüptner. Zur Constitution hochprocentigen Ferrochroms[2]). — Beim Lösen eines Ferrochroms von 48,06 Proc. Chromgehalt in rauchender Salzsäure blieben Krystalle von der annähernden Zusammensetzung Cr_3FeC_2 zurück. *v. Lb.*

H. R. Procter. Einige Methoden der Analyse von Chromsalzen[3]). — Bei der Untersuchung von Aschen auf Chrom, wie sie in der Lederindustrie vorkommt, wird das Chrom durch 10 bis 15 Minuten langes Schmelzen mit einem Gemisch von drei bis vier Theilen Natriumcarbonat und einem Theil Natriumsuperoxyd in einem Nickel- oder Platintiegel gelöst, durch halbstündiges Kochen mit Wasser das überschüssige Natriumsuperoxyd zerstört, angesäuert und die Chromsäure durch Titration mit Jod, Jodkalium und Natriumthiosulfat bestimmt. Für den qualitativen Nachweis genügt eine intensive Grünfärbung der Boraxperle; die Boraxperle ist bei Eisen blafsgrün, welche Färbung in der Flamme in Gelbbraun übergeht. Chromsäure kann gewichtsanalytisch durch Fällung als Blei- oder Baryumchromat bestimmt werden

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 69—70. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 44, 14—15. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 412—414.

oder besser noch nach der Reduction durch Alkohol oder schweflige Säure zu Chromoxyd durch Fällung mit Ammoniak. Handelt es sich um viele Analysen, so ist die jodometrische Methode von Zulkowsky in folgender Modification des Verfassers am Platze: Eine Chromsäure- oder Chromatlösung mit nicht mehr als 0,01 g Kaliumbichromat oder dessen Aequivalent wird in einer Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 10 proc. Jodkaliumlösung und 5 ccm concentrirter Salzsäure tüchtig geschüttelt, darauf $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Braunfärbung zugesetzt und nun nach Zusatz der Stärkelösung weiter titrirt, bis das Violett der Jodstärke in das Grünblau des Chromchlorids übergeht; dieser Punkt ist leicht zu treffen. Da in Folge secundärer Oxydationen der Farbenübergang noch einige Male wieder eintritt, so ist der erstmalige Farbenumschlag als Endreaction anzusehen. Da 1 Mol. Chromsäure 3 At. Jod frei macht, so entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung 0,0049 g Bichromat oder 0,0033 g Chromsäureanhydrid. Neutrale Chromate verhalten sich gegen Phenolphtaleïn neutral, Chromsäure sauer; sind beide in einer Lösung zugegen, so kann die Säure durch Titration mit Normal-Natronlauge oder Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt werden. Ist zur Neutralisation der Chromsäure an $^1/_{10}$-Normal-Lauge weniger als ein Drittel der $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung erforderlich, so entspricht jedem Cubikcentimeter Lauge 0,01 g Chromtrioxyd oder 0,0147 g Kaliumbichromat; der Rest der durch das Thiosulfat angezeigten Chromsäure ist als neutrales Chromat vorhanden. Wird mehr als ein Drittel Thiosulfat an Natronlauge erforderlich, so entspricht jeder Cubikcentimeter über ein Drittel 0,01 g freiem Chromsäureanhydrid und der Rest des durch das Thiosulfat angezeigten Chroms ist als neutrales Chromat vorhanden. Wird mehr als ein Drittel Thiosulfat an Natronlauge erforderlich, so entspricht jeder Cubikcentimeter über ein Drittel 0,01 g freiem Chromsäureanhydrid und der Rest des durch das Thiosulfat angezeigten Chroms ist als Bichromat vorhanden. Beträgt der Natronlaugeüberschufs zwei Drittel des Thiosulfatverbrauches, so ist alles Chrom als Chromsäureanhydrid vorhanden und der Mehrverbrauch an Lauge einer anderen Säure zuzuschreiben. Folgende Modification giebt genaue Resultate: Eine Chromlösung mit nicht mehr als 0,05 g Chromoxyd wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, gekocht, mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt, und dann zwei bis drei Minuten gekocht. Darauf wird tropfenweise Alkohol zugesetzt, bis die rothe Farbe verschwindet,

abgekühlt, die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt, filtrirt und in 50 ccm die Chromsäure mit Jodkalium und Natriumthiosulfatlösung in der oben angegebenen Weise bestimmt. Alkohol reducirt unter den angegebenen Bedingungen alkalische Chromatlösung nicht. Die Basicität von Chromsalzlösungen kann bei Abwesenheit von Ammoniak und von durch Natriumcarbonat fällbaren Basen nach einem Verfahren, welches sich als eine Modification der Hehner'schen Methode zur Bestimmung der bleibenden Härte im Wasser darstellt, bestimmt werden, indem die Lösung mit einem abgemessenen Ueberschusse von Natriumcarbonat kurze Zeit gekocht, darauf auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates der Ueberschufs an Natriumcarbonat titrirt wird; es ist nicht nöthig, zur Trockne zu verdampfen. Dieselbe Methode kann bei gleichen Versuchsbedingungen bei Aluminiumsalzen angewendet werden; dabei werden z. B. 5 g Aluminiumsulfat in 40 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Normal-Sodalösung versetzt; die Lösung wird kurze Zeit gekocht, auf 100 ccm aufgefüllt und 20 ccm des Filtrates = 1 g Substanz mit Normalsäure und Methylorange titrirt. *Hf.*

R. Schneider. Beitrag zur Kenntnifs des Chromsulfids und der Sulfochromite [1]). — Schon früher (Pogg. Ann. 153, 599; JB. f. 1873, S. 195; JB. f. 1874, S. 193) hat der Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dafs die Sulfide der meisten Metalle beim Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonat und Schwefel die entsprechenden Sulfosalze bilden, und dafs diese Eigenschaft besonders den Sulfiden von der Formel M_2S_3 (ausgenommen das Co_2S_3) zukommt; die vorliegende Abhandlung befafst sich mit den bis dahin mangelhaft untersuchten Alkalisalzen der Chromsulfosäure. Es wurden vom Verfasser dargestellt: Kaliumsulfodichromat, $K_2S . 2Cr_2S_3$ — durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kaliumchromat, 24 Thln. Kaliumcarbonat und 24 Thln. Schwefel im bedeckten Tiegel bei heller Rothgluth. Die Verbindung scheidet sich aus der Schmelze beim langsamen Erkalten in Gestalt röthlich blaugrauer Krystallblätter ab, die in Wasser unlöslich sind; von schwefelalkalihaltigem Wasser werden sie nicht angegriffen, reines Wasser wirkt dagegen allmählich zersetzend ein. Bemerkenswerth ist, dafs das einfachste Sulfochromit, $K_2S . Cr_2S_3$, bei dieser Darstellung auch durch Anwendung eines sehr grofsen Ueberschusses an Schwefelkalium (resp. Kaliumcarbonat und Schwefel) nicht gebildet wird. Das Dichromit giebt beim Erhitzen an der Luft

[1]) J. pr. Chem. 56, 401—424.

SO_2, K_2SO_4, Cr_2O_3; im Wasserstoffstrom erhitzt, verliert es ein Siebentel seines Schwefels, und die Krystalle werden dunkel stahlgrau, ohne dabei Form und Glanz zu verlieren. Die resultirende Verbindung ist wahrscheinlich Kaliumchromosulfochromit, $K_2S . 2CrS . Cr_2S_3$. Beim Behandeln mit mäfsig verdünnter Salzsäure unter Luftabschlufs wird in dem Salze ohne Schwefelwasserstoffentwickelung das Kalium durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht die freie Sulfosäure $H_2Cr_4S_7$, die der Verfasser als Hydrogensulfodichromit bezeichnet. An der Luft ist dieser Körper leicht zersetzlich, indem er zu H_2O und Cr_4S_7 oxydirt wird. Wird daher das Kaliumsalz mit HCl unter Luftzutritt behandelt, so erhält man direct Cr_4S_7. Beim Erwärmen geht letztere Verbindung unter Abgabe von Schwefel in Chromsulfid, Cr_2S_3, über. Kaliumsulfodichromit wird auch, wie Verfasser zeigt, intermediär als Zwischenproduct bei der Darstellung des Chromsulfids nach der Methode von Berzelius erhalten (Lehrbuch 2, 328; auch Fellenberg, Pogg. Ann. 50, 77), wenn man Chromoxyd mit Schwefelleber schmilzt, wird aber beim nachherigen Auskochen der Schmelze mit Wasser zersetzt. Natriumsulfochromit, $Na_2S . Cr_2S_3$, wird auf ähnliche Weise wie die Kaliumverbindung erhalten und bildet licht mohnrothe bis dunkel granatrothe, glänzende Kryställchen. Analog dem Kaliumsalz wird es durch HCl bei Luftabschlufs in die freie Säure, $H_2Cr_2S_4$-Hydrogensulfochromit, übergeführt, die sich auch leicht an der Luft zu H_2O und Cr_2S_4 oxydirt; beim mäfsigen Erhitzen im Kohlensäurestrom geht Cr_2S_4 unter Schwefelverlust in ganz reines Cr_2S_3 über, was eine bequeme Darstellungsweise für Chromsulfid bietet. Durch Schütteln von Natriumsulfochromit mit Lösungen von Schwermetallsalzen erhält man die entsprechenden Sulfochromite. Verfasser stellte das Silbersalz, $Ag_2Cr_2S_4$, Kupfersalz, $CuCr_2S_4$ und Bleisalz, $PbCr_2S_4$, dar, die sämmtlich gegen Wasser und Salzsäure beständig sind, von Salpetersäure dagegen unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. *Br.*

A. Granger[1]) berichtete über *Chrom-* und *Manganphosphid*. Wird bei Anwendung der von ihm[2]) früher angegebenen Methode zur Darstellung verschiedener Phosphide die Kohlensäure durch Wasserstoff zur Verflüchtigung der Phosphordämpfe ersetzt, so gelingt es, Chrom- und Manganchlorür in Phosphide zu überführen, indem dabei wahrscheinlich zuerst Phosphorwasserstoff gebildet wird, welcher dann die genannten Chlorverbindungen in Phosphor-

[1]) Compt. rend. 124, 190—191. — [2]) JB. f. 1896, S. 585.

verbindungen verwandelt; durch Anwendung von Kohlensäure erhält man keine Resultate. *Chromphosphid*, CrP, bildet eine graue, graphitartige, in Königswasser unlösliche Masse, die sich beim Erhitzen langsam oxydirt und von Chlor unter Erglühen, von Salpetersäure dagegen nicht angegriffen wird. — *Manganphosphid*, Mn_3P_2, bildet feine, stark lichtbrechende, in Königswasser lösliche Nadeln, die beim Erhitzen sich langsam oxydiren und von Salpetersäure nicht angegriffen werden. *Cr.*

Gin und Leleux. Verfahren zur Herstellung künstlicher Rubine. D. R.-P. Nr. 93308 [1]). — Man verdampft eine Mischung von Chromsesquioxyd und Thonerde im elektrischen Ofen und führt die Dämpfe unter Beigabe von feuchter Luft und Chlorwasserstoffsäure in eine Condensationskammer. Daselbst schlagen sie sich als künstliche Rubinkrystalle nieder. *Br.*

N. Tarugi. Intorno all' arseniato di cromo [2]). — Verfasser findet, dafs das von Schweitzer (J. pr. Chem. 59, 267) aus arseniger Säure und Kaliumchromat dargestellte Chromarsenat nicht 20, sondern 18 Mol. Wasser besitzt, und schreibt ihm folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l}(HO)_4Cr{=}AsO_4\\ \quad\;\diagup\\ (HO)_4Cr\,.\,4\,K_2HAsO_4\,.\,12\,H_2O\\ \quad\;\diagdown\\ (HO)_4Cr{=}AsO_4\end{array}$$

Die Verbindung verliert bei 60° alles Hydratwasser und 2 Mol. Krystallwasser, bei 120° die übrigen 10 Mol. Krystallwasser und geht über in:

$$\begin{array}{l}O_2{=}Cr{=}AsO_4\\ \quad\;\diagup\\ O_2Cr\,.\,4\,K_2HAsO_4\\ \quad\;\diagdown\\ O_2Cr{=}AsO_4\end{array}$$

einen Körper, der durch Alkali folgendermafsen gespalten wird:

$$\begin{array}{l}O_2Cr{=}AsO_4\\ \quad\;\diagup\\ O_2Cr\,.\,4\,K_2HAsO_4\\ \quad\;\diagdown\\ O_2Cr{=}AsO_4\end{array} + 8\,KOH = \begin{array}{l}O_2Cr{-}AsO_4K_2\\ \quad\;\diagdown\!O\\ O_2Cr\\ \quad\;\diagdown\!O\\ O_2Cr{-}AsO_4K_2\end{array} + 4\,K_3AsO_4 + 6\,H_2O.$$

Letztere Verbindung giebt durch Kochen mit arsenigsaurem Kali in arsenigsaurer Lösung:

---

[1]) Patentbl. 18, 591. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, II, 166—175.

$$\begin{array}{l} O_2.Cr{-}AsO_4K_2 \\ \quad \rangle O \\ O_2.Cr \\ \quad \rangle O \\ O_2Cr{-}AsO_4K_2 \end{array} + 3\,K_3AsO_3 = \begin{array}{l} KAsO_4{=}Cr{-}AsO_4K_2 \\ \qquad\quad \rangle O \\ KAsO_4{=}Cr \\ \qquad\quad \rangle O \\ KAsO_4{=}Cr{-}AsO_4K_2 \end{array} + 3\,K_2O.$$

Das Product krystallisirt mit $24\,H_2O$ und wird durch Kali übergeführt in den Körper

$$\begin{array}{l} {}^{OH}_{OH}{>}Cr{-}AsO_4K_2 \\ \qquad \rangle O \\ {}^{OH}_{OH}{>}Cr \\ \qquad \rangle O \\ {}^{OH}_{OH}{>}Cr{-}AsO_4K_2 \end{array}$$

, welcher durch Wasserverlust

$$\begin{array}{l} O{=}Cr{-}AsO_4K_2 \\ \quad \rangle O \\ O{=}Cr \\ \quad \rangle O \\ O{=}Cr{-}AsO_4K_2 \end{array}$$

liefert. Die letztere Verbindung wird durch arsenigsaures Kali in arsenigsaurer Lösung übergeführt in

$$\begin{array}{l} Cr{-}AsO_4K_2 \\ \;\rangle AsO_4 \\ Cr \\ \;\rangle AsO_4 \\ Cr{-}AsO_4K_2 \end{array}$$

und dieser Körper endlich liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium das Chromarseniat

$$\begin{array}{l} Cr{\equiv}AsO_4 \\ \;\rangle AsO_4 \\ Cr \\ \;\rangle AsO_4 \\ Cr{\equiv}AsO_4 \end{array}$$

Br.

Alfred Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. X. Mittheilung. Georg Richter. Ueber ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben [1]). — Die vom Verfasser weiter unten näher beschriebenen Chromrhodanaminverbindungen sind ganz analog dem „Erdmann'schen Salz“: $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]K$, so dafs zunächst dieses besprochen wird. Verfasser prüft die von Jörgensen zu Gunsten seiner Theorie angeführten Gründe und findet sie nicht stichhaltig, da vor Allem die von Jörgensen [2]) betonte, besonders leichte Ersetzbarkeit von zwei Nitritogruppen experimentell nicht

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 243—277. — [2]) JB. f. 1893, S. 427; Zeitschr. anorg. Chem. 7, 309; JB. f. 1896, S. 576; Zeitschr. anorg. Chem. 13, 183.

vorliegt, es lassen sich successive alle vier Gruppen substituiren. Da die Nitritogruppen häufig ein anomales Verhalten zeigen, so hat das Studium des sogenannten Reinecke'schen Salzes $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]K$ besonderes Interesse. Verfasser discutirt an der Hand der Versuche von Nordenskjöld[1]), Christensen[2]) und ihm selbst die wahrscheinliche Constitution des Reinecke'schen Salzes und kommt zu dem Schlusse, dafs es das Kaliumsalz der Tetrarhodanodiamminchromisäure ist: $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$–K. In wässeriger Lösung ist das Salz entsprechend der Werner'schen Theorie vollständig in zwei Ionen zerfallen. Die freie Säure ist äufserst stabil. Von den Rhodangruppen läfst sich nur eine durch andere Radicale ersetzen; beim Versuch, mehr als eine zu substituiren, zerfällt der ganze Complex. Die Jörgensen'sche Theorie verlangt dagegen, dafs freie Rhodangruppen leicht substituirbar sind. Durch Oxydation können aus dem Reinecke'schen Salz zwei isomere Verbindungen erhalten werden, in denen eine Rhodangruppe durch ein Doppelmolekül Wasser ersetzt ist: $[Cr(H_2O)_2(SCN)_3(NH_3)_2]$. Beide Isomere sind entsprechend der Werner-schen Theorie Nichtelektrolyte. Beide gehen durch Alkalirhodanid in das Reinecke'sche Salz zurück. Verfasser führt Gründe an, welche ihn zu der Annahme führen, dafs in dem einen Rhodanid die $(H_2O)_2$-Gruppe in der 1-Stellung, die 3-Rhodangruppen in der 2, 3, 4-Stellung sind, während im anderen eine 2- oder 4-Rhodangruppe mit der $(H_2O)_2$-Gruppe ihren Platz getauscht hat. *Experimenteller Theil.* Zur Darstellung des Reinecke'schen Salzes wurde, wie gewöhnlich, gepulvertes Kaliumbichromat in geschmolzenes Ammonrhodanid eingetragen. Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser wurde das leicht lösliche *Reinecke'sche Salz* von dem schwer löslichen, weiter unten beschriebenen Morland'schen Salz getrennt. Aus den Laugen krystallisiren das Ammon- und das Kaliumsalz der Reinecke'schen Säure, die einander sehr ähnlich sind. Zur Reindarstellung des Kaliumsalzes wurde aus der Lösung das schwer lösliche Cadmiumsalz gefällt und dieses mit Kaliumsulfhydrat zersetzt. Das Kaliumsalz bildet wasserfrei scharlachrothe, mit 1 aq rubinrothe Krystalle. Gefrierpunktsbestimmungen ergaben für *i* den Werth 2. Das in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter lösliche *Morland'sche Salz* bildet umkrystallisirt blafsrothe, kleine Prismen. Analysen ergaben eine der Christensen'schen Formel nicht entsprechende Zusammensetzung. Durch Fällen der Lösung des

[1]) JB. f. 1892, S. 759. — [2]) Daselbst, S. 765, 886.

Morland'schen Salzes mit Cadmiumchlorid resp. Silbernitrat und Zersetzen des Niederschlages mit Kaliumsulfhydrat wurde einerseits das Kaliumsalz der Morland'schen Säure, andererseits das Nitrat resp. Chlorid der Base dargestellt. Die Säure erwies sich identisch mit der Reinecke'schen Säure, während die Base Guanidin war. Umgekehrt gab das Reinecke'sche Salz mit Guanidincarbonat einen Niederschlag, der mit dem Morland-schen Salz identisch war, so dafs letzteres als *tetrarhodanochromisaures Guanidin*, $[Cr.(SCN)_4.(NH_3)_2][HNHC(NH_2)_2]$, angesehen werden mufs. Durch Einwirkung von salpetrigen Dämpfen, Nitriten oder halbverdünnter Salpetersäure auf das Reinecke'sche Salz wurde *tetrarhodanochromisaures Nitrosyl*, $[Cr.(SCN)_4(NH_3)_2]NO$, dargestellt (schwarzbraune Krystalle). Constitution und Reactionen analog der Nitrosylschwefelsäure: durch Wasser unter NO- und NO_2-Entwickelung, durch Ammoniak unter Stickstoffentwickelung, durch Alkalien unter Bildung von Nitriten wird die Reinecke'sche Säure zurückgebildet. Durch Oxydation in wässeriger Lösung giebt das Reinecke'sche Salz *zwei isomere Trirhodanodiaquodiaminchromverbindungen*, $[Cr(SCN)_3(H_2O)_2(NH_3)_2]$. Die α-Verbindung entsteht durch Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumchlorat und Salzsäure, elektrolytische Oxydation; durch verdünnte Salpetersäure entsteht neben der α- auch die β-Verbindung (mehr als ein Rhodanmolekül weg zu oxydiren, gelang nicht). Beide Isomere sind Nichtelektrolyte. In Wasser ist die α-Verbindung leichter löslich als die β-Verbindung. Erstere bildet blaurothe Krystalle (hexagonales System), letztere gelbrothe (monoklin). Bei 50 bis 60° getrocknet, werden beide zersetzt. Mit concentrirter Lösung von Alkalirhodanid geben beide Isomere identische Reinecke'sche Salze. Mit einer grofsen Anzahl von Salzen der Schwermetalle und stickstoffhaltigen organischen Basen geben die wässerigen Lösungen beider Isomerer Niederschläge, von denen einige der zur Unterscheidung brauchbaren hier angeführt sind:

Wässerige Lösung von	ca. 5 Proc. wässerige Lösung der	
	α-Verbindung	β-Verbindung
Cadmiumchlorid . .	amorpher, hellrother, in Wasser schwer löslicher Niederschlag	kein Niederschlag
Wismuthnitrat . .	orangefarbige, sehr kleine, zugespitzte Prismen	gelbbraune Tafeln

56*

Wässerige Lösung von	ca. 5 Proc. wässerige Lösung der	
	α-Verbindung	β-Verbindung
Guanidincarbonat .	Nadeln	Tafeln
Guanidinitrat . . .	elliptische, convexe Blättchen mit facettirter Oberfläche (sehr charakteristisch)	kein Niederschlag
Aethylendiamin . .	Nadeln, meist sechsstrahlige Sterne	oblonge, sehr kleine Tafeln

Ferner unterscheiden sich die Niederschläge mit: Dipropylamin, Piperidin, Chinolin, Atropin- und Strychninacetat. *Lt.*

G. Baugé. Sur un carbonate double de soude et de protoxyde de chrome [1]. — Analog dem früher (Compt. rend. **122**, 474) dargestellten Chromoammoniumcarbonat hat der Verfasser ein Chromonatriumcarbonat, $CrCO_3Na_2CO_3 . 10 H_2O$, dargestellt; dasselbe stellt ein rothbraunes Pulver dar, wirkt stark reducirend und zersetzt unterhalb 100° Wasser. Beim Erhitzen auf 100° entsteht daraus das wasserärmere Salz $CrCO_3 . Na_2CO_3 . H_2O$, welches gelb ist und analoge Eigenschaften wie das erstere besitzt. Durch kaltes ausgekochtes Wasser wird es in das rothbraune Salz zurückverwandelt. *Br.*

Antonio Longi. Intorno all' azione dell' acido cromico sull' acido iposolforoso [2]. — Verfasser und Bonavia [3]) haben gefunden, dafs das Verfahren von Diehl zur volumetrischen Bestimmung des Bleies wegen der Ungleichmäfsigkeit, mit welcher die Chromsäure auf die unterschweflige Säure einwirkt, keine zuverlässigen Resultate liefert. Die Reaction soll nach Diehl [4]) verlaufen nach der Gleichung: $8 H_2CrO_4 + 3 H_2S_2O_3 + 7 H_2O = 6 H_2SO_4 + 4 Cr_2(OH)_6$. Verfasser sucht in der vorliegenden Arbeit festzustellen, ob sich die Reaction überhaupt für eine analytische Methode eignet und welches die Ursachen der Unregelmäfsigkeiten der Reaction sind. Zunächst wurde durch eine Reihe von Versuchen, bei denen eine wechselnde Menge titrirter Kaliumbichromatlösung bei demselben Schwefelsäuregehalt mit Natriumthiosulfat in stark verdünnten Lösungen bei Siedetemperatur titrirt wurde, festgestellt, dafs das Mengenverhältnifs, in dem Chromsäure und Thiosulfat auf einander einwirken, nicht constant

[1]) Compt. rend. **125**, 1177—1180. — [2]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 119—141. — [3]) Daselbst 26, I, 327. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **19**, 306.

ist und auch nicht der von Diehl für die Reaction angenommenen Umsetzung entspricht, sondern dafs sich dabei stets Schwefelwasserstoff entwickelt und mit der Menge der vorhandenen Bichromatlösung die relative Menge der erforderlichen Thiosulfatlösung wechselt. Ferner ist der Verlauf der Reaction abhängig von der Art und Menge der zugesetzten Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) und von der mehr oder weniger grofsen Schnelligkeit, mit der die Thiosulfatlösung hinzugesetzt wird, doch sind die Differenzen bei Salzsäure nicht so grofs, als bei Schwefelsäure und Essigsäure, bei denen die erforderliche Thiosulfatmenge um so geringer ist, je gröfser die vorhandene Säuremenge ist. Auch in der Kälte entwickelt sich stets Schwefelwasserstoff, doch ist der Verlauf der Reaction constanter, als in der Wärme, obgleich auch hier alle oben genannten Einflüsse sich geltend machen. Hiernach finden aufser der Hauptreaction noch Nebenreactionen statt, die sich nach den Einwirkungsbedingungen ändern und daher ist diese Diehl'sche Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleies nicht brauchbar. Die Menge der durch die Reaction gebildeten Schwefelsäure ist jedenfalls stets viel geringer, als sich aus der Diehl'schen Gleichung ergiebt, und bei hinreichender Verdünnung überhaupt gleich Null oder fast Null. Bei Abwesenheit von Säure reagiren Kaliumbichromat und Natriumthiosulfat überhaupt nur wenig auf einander, bei Zusatz von Säure aber sofort. Bei weiteren Versuchen, bei denen abgemessene Mengen Bichromatlösung mit einem Ueberschusse von Thiosulfatlösung versetzt wurden und nach dem Ansäuern sofort der Thiosulfatüberschufs mit Jodlösung zurücktitrirt wurde, ergab sich, dafs die Hauptreaction nach der Gleichung: $2 H_2CrO_4 + 6 H_2S_2O_3 = 3 H_2S_4O_6 + Cr_2(OH)_6 + 2 H_2O$ verlief; daneben aber finden gleichzeitig noch Nebenreactionen statt. Es gelang zwar nicht, die Tetrathionsäure in der Form des Barytsalzes zu isoliren, da die Säure immer zersetzt wurde, es konnte aber ihr Vorhandensein durch eine allerdings etwas umständliche Methode (Bestimmung des Gesammtschwefels, der Schwefelsäure und der überschüssig zugesetzten Thioschwefelsäure in der ursprünglichen Lösung, sowie Bestimmung des als Schwefelsäure nach dem Behandeln mit Quecksilbercyanid in Lösung befindlichen und des durch Quecksilbercyanid gefällten Schwefels) nachgewiesen werden. Neben der Hauptreaction findet secundär noch die Reaction $3 H_2S_4O_6 + 14 H_2CrO_4 + 16 H_2O = 12 H_2SO_4 + 7 Cr_2(OH)_6$ statt und gleichzeitig entsteht durch Einwirkung der Schwefel- oder Salzsäure auf das Thiosulfat Schwefelwasserstoff, dessen

Menge durch die Gegenwart von Chromsulfat oder -chlorid noch erhöht wird. *Bm.*

F. Dietze. Zur Prüfung von Acidum chromicum [1]). — Wenn man 20 ccm einer Chromsäurelösung (1 + 99) in eine Mischung von 10 Tropfen Baryumnitratlösung und 10 Tropfen Salzsäure giebt, so darf innerhalb einer halben Stunde weder eine Trübung noch eine Ausscheidung entstehen. Den Gehalt an Chromsäure ermittelt man durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung oder durch Titration von 1 g Chromsäure, in 50 ccm Wasser gelöst, mit Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator. *Hf.*

Philip E. Browning. On the intraction of chromic and arsenious acids [2]). — Kefsler hat eine Bestimmungsmethode von arseniger Säure mit Chromsäure bei Gegenwart von Salzsäure angegeben. Verfasser hat nun versucht, umgekehrt die Bestimmung von Chromsäure durch einen Ueberschufs von arseniger Säure von bekanntem Gehalte auszuführen. Zu dem Zwecke stellte er eine Lösung von Kaliumbichromat her von genau bestimmtem Gehalte, entnahm derselben eine abgemessene Menge, fügte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, und versetzte im Ueberschusse mit einer bestimmten Menge von arseniger Säurelösung von bekanntem Gehalte. Nach kurzer Zeit versetzte er mit Natrium- oder Kaliumbicarbonat im Ueberschusse und dann mit Jodlösung von bekanntem Gehalte bis zur Gelbfärbung der Lösung. Nach längerem Stehen beseitigte er den Ueberschufs an Jod durch arsenige Säure und konnte so die Menge der zur Reduction von Chromsäure nöthigen arsenigen Säure bestimmen. Für sehr genaue Bestimmungen ist diese Methode aber nicht zu empfehlen. *Ltm.*

Josef Zehenter. Beiträge zur Kenntnifs der Doppelchromate [3]). — Verfasser beschreibt die Producte, die beim Vermischen der Lösungen von Alkalicarbonaten und Alkalibichromaten entstehen und beim Verdunsten der gemischten Lösungen oder durch Zusatz von Alkohol erhalten werden können. Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Kaliumbichromat entstehen die Salze $3\,K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$, $3\,K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + {}^1/_2\,H_2O$ und $Na_2CrO_4 . H_2O$, die sich beim Eindunsten der Lösung in der

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 346. — [2]) Amer. J. of Science [4] 1, 35—37. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 48—55.

angegebenen Reihenfolge ausscheiden. Ein Natriumchromat mit $10\,H_2O$, wie es Johnson beim Verdunsten einer ähnlich zusammengesetzten Lösung bei 0° erhalten hatte (J. pr. Chem. **62**, 261; JB. f. 1854, S. 351), entstand nicht. Aus Kaliumcarbonat und Ammoniumbichromat wurde durch Fällen mit Alkohol die Verbindung $3\,K_2CrO_4 . 2\,(NH_4)_2CrO_4$, aus Kaliumcarbonat und Natriumbichromat auf dieselbe Weise das Salz $NaNH_4CrO_4 . 2\,H_2O$ erhalten. Die gesättigten Lösungen von Lithiumcarbonat und Kaliumbichromat lieferten beim Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure das Salz $K_2CrO_4 . Li_2CrO_4 . \frac{1}{2}\,H_2O$. *Br.*

M. A. Recoura. Acides chromosulfochromiques. Chromosulfochromates alcalins [1]. — Verfasser zeigt, dafs, analog den früher beschriebenen (Bull. soc. chim. **9**, 586) complexen Verbindungen des Chromsulfats mit Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen, in denen weder Chrom noch Schwefelsäure nachgewiesen werden können, eine ganze Reihe von Verbindungen des Chromsulfats mit Chromsäure und Chromaten existirt, die denselben complexen Charakter besitzen. Es sind dies: Chromsulfochromsäure, $[Cr_2(SO_4)_3 . CrO_4]H_2$, Chromsulfodichromsäure, $[Cr_2(SO_4)_3 . 2\,CrO_4]H_4$, und Chromsulfotrichromsäure, $[Cr_2(SO_4)_3 . 3\,CrO_4]H_6$, die am bequemsten durch Eindampfen der Lösungen von Chromsulfat mit der berechneten Menge (1, 2 oder 3 Mol.) Chromsäure erhalten werden. Sie bilden dunkelbraune, amorphe, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Körper. Wird statt Chromsäure Alkalichromat genommen, so erhält man die Alkalisalze der Chromsulfochromsäuren, die im festen Zustande den freien Säuren ähnlich aussehen, in wässeriger Lösung dagegen, je nachdem das Salz 1, 2 oder 3 Mol. Chromat enthält, gelbgrün, braungrün oder braun gefärbt sind. Diese complexen Verbindungen zerfallen in wässeriger Lösung — in vollkommener Analogie zu den Chromschwefelsäuren — allmählich in Chromsulfat und Chromsäure. Ueber die Constitution dieser Verbindungen giebt die Untersuchung der Neutralisationswärme gewisse Aufschlüsse. Da nämlich die Chromsulfochromsäure auf Zusatz eines Moleküls NaOH 16 Cal. entwickelt, auf Zusatz eines zweiten dagegen nur 12,3, und da diese Zahlen die Neutralisationswärmen der sauren Gruppen SO_4H und CrO_4H darstellen, so folgt daraus für die Säure selbst die wahrscheinliche Formel:

$$(SO_4)_2Cr_2 < \begin{matrix} SO_4H \\ CrO_4H \end{matrix}$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 934—938.

In analoger Weise ergeben sich für die zwei anderen Säuren die Formeln:

$$(SO_4)Cr_2 \begin{cases} SO_4H \\ SO_4H \\ CrO_4H \\ CrO_4H \end{cases} \text{ — Chromsulfodichromsäure}$$

und

$$Cr_2 \begin{cases} SO_4H \\ SO_4H \\ SO_4H \\ CrO_4H \\ CrO_4H \\ CrO_4H \end{cases} \text{ — Chromsulfotrichromsäure.}$$

Br.

O. F. Wiede. Chromtetroxyd und Salze der Ueberchromsäure[1]). — Von der im Jahre 1847 von Barresvill (Ann. Chem. [3] 20, 364; JB. f. 1847, S. 418) zuerst aus Alkalichromat und Wasserstoffsuperoxyd in ätherischer Lösung erhaltenen und in reinem Zustande bis jetzt noch nicht isolirten Ueberchromsäure gelang es dem Verfasser einige Derivate darzustellen. Läfst man die blaue ätherische Lösung der Ueberchromsäure bei 0° zu concentrirtem wässerigem Ammoniak fliefsen, so erfolgt Entfärbung der ätherischen und Braunfärbung der wässerigen Schicht. Nach einiger Zeit setzt sich aus der wässerigen Lösung ein Niederschlag ab, welcher, nachdem er abfiltrirt und aus warmem 10 proc. Ammoniak umkrystallisirt worden ist, hellbraune, glänzende Nädelchen darstellt, deren Analyse zur Formel $CrO_4 . 3NH_3$ führt. Der Körper wird schon bei schwachem Erwärmen theilweise durch Wasser zersetzt; er ist gegen Säuren und fixe Alkalien in gleicher Weise unbeständig, erstere reduciren ihn zu Chromisalzen, letztere zu Alkalichromaten. Daraus, dafs es durch Einwirkung primärer Basen (Anilin und Methylamin) nicht gelang, Alkylderivate des Körpers darzustellen, schliefst der Verfasser, dafs in ihm keine Imidogruppen enthalten sind, sondern, dafs die Verbindung sämmtlichen Stickstoff in Gestalt von NH_3-Molekülen an den Complex CrO_4 gebunden enthält. Dafs die in der blauen ätherischen Lösung enthaltene Ueberchromsäure einen höheren Sauerstoffgehalt besitzt, als 4 At. Sauerstoff auf 1 At. Chrom, dafs also durch Einwirkung von Ammoniak schon eine Reduction der Säure stattfindet, folgt aus der Zusammensetzung der ebenfalls vom Verfasser erhaltenen Pyridin- und Anilinverbindung: die erstere, $-CrO_5H . C_5H_5N$, wird durch Zusatz von Pyridin zur ätherischen Ueberchromsäurelösung und schnelles Verdunsten des Aethers erhalten und bildet dunkelblaue, glänzende Blättchen, die in Wasser

[1]) Ber. 30, 2178—2189.

unlöslich, in organischen Lösungsmitteln mit indigblauer Farbe löslich, und nur unter Ausschlufs von Feuchtigkeit haltbar sind. Noch zersetzlicher ist die Anilinverbindung — von der analogen Zusammensetzung $CrO_5H.C_6H_5NH_2$ —, die aus der mit Anilin versetzten ätherischen Lösung der Ueberchromsäure durch Zusatz von Ligroin in Gestalt dunkelvioletter Nadeln ausgeschieden wird. Der Verfasser glaubt demnach, dafs in der blauen Lösung der Ueberchromsäure die Verbindung CrO_5H oder vielmehr ihr Anhydrid Cr_2O_9 enthalten ist. Die Isolirung der beschriebenen Substanzen ist deren Zersetzlichkeit halber mit verschiedenen Cautelen verbunden. *Br.*

Wolfram, Uran, Molybdän.

Willett Lepley Hardin. Das Atomgewicht des Wolframs [1]. — Die Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs sind meist durch Reduction des Trioxyds oder durch Oxydation des Metalls ausgeführt worden. Die aus dem Verhältnifs $W:WO_3$ erhaltenen Zahlen für das Atomgewicht zeigen nicht nur bei verschiedenen Beobachtern grofse Abweichungen, sondern differiren auch in einzelnen Bestimmungen desselben Beobachters sehr beträchtlich. Dies gilt auch für die Beobachtungen von Pennington und Smith, bei denen die letzten Spuren von Molybdän durch Erwärmung des Trioxyds in einem Chlorwasserstoffstrome entfernt worden waren. Der Verfasser wollte prüfen, ob die Unsicherheit der Resultate darin begründet sei, dafs die Reduction des Trioxyds oder die Oxydation des Metalls an sich nicht für die Atomgewichtsbestimmung geeignet sei. Es wurden über 150 Bestimmungen durch Oxydation oder Reduction, zum Theil unter Wägung des entstandenen Wolframs, ausgeführt. Die Resultate unterschieden sich um mehr als eine Einheit. Die meisten Beobachtungen wurden an einem Materiale ausgeführt, das aus dem Wolframit von Zinnwald in Böhmen abgeschieden worden war. Für andere Beobachtungsreihen diente als Ausgangsmaterial Scheelit von Neu-Seeland, Wolframit von Connecticut, Hübnerit von Colorado und Scheelit von Böhmen. Fehlerquellen bei dieser Bestimmungsweise sind festgestellt worden; doch genügt anscheinend keine, um die Abweichungen der Beobachtungszahlen zu erklären. Wolfram oder Wolframsäure greifen Porcellangefäfse oder Platingefäfse an. Eine kleine Menge Wolframtrioxyd wird bei den

[1] Amer. Chem. Soc. J. 19, 657—676.

Bestimmungen entweder durch Sublimation oder mechanisch durch den Wasserdampf fortgeführt. Auch bei noch so starkem Glühen von Ammoniumwolframat bleibt etwas Stickstoff und wahrscheinlich auch Wasserstoff im Trioxyd zurück. Ein Hauptmangel der Methode, welcher dieselbe für die Atomgewichtsbestimmung untauglich macht, ist, dafs weder das Ende der Oxydation noch das der Reduction mit Sicherheit zu erkennen ist. *Bdl.*

T. H. Norton. A tungsten-iron alloy [1]). — Der Verfasser beschreibt eine Eisen-Wolframlegirung von der Härte 7, welche das spec. Gew. 14,55 besitzt und 93,43 Proc. W und 6,18 Proc. Fe enthält. *Br.*

Herbert A. Schaffer und Edgar F. Smith. Wolframhexabromid [2]). — Das Wolframhexabromid, $WoBr_6$, erhalten Verfasser durch Ueberleiten von trockenen Bromdämpfen über schwach erwärmtes Wolfram in einer Stickstoffatmosphäre. Der Stickstoff passirt erst einige Flaschen, die mit Chromacetat, Schwefelsäure, Kalilauge und Phosphorsäureanhydrid beschickt sind, gelangt dann in ein weites Gefäfs, in welches aus einem Tropftrichter Brom zufliefst und nunmehr wird das Brom-Stickstoff-Gemisch, nachdem es nochmals Chlorcalcium passirt hat, in die mit Wolfram beschickte Verbrennungsröhre geleitet. Im kalten Theile dieses Rohres entsteht eine Flüssigkeit, eventuell eine blauschwarze, krystallinische Masse, aus der man durch vorsichtiges Sublimiren blauschwarze Nadeln gewinnt, die der Formel $WoBr_6$ entsprechen. Nahe dem Schiffchen treten sammtartige schwarze Beschläge auf, die aus $WoBr_2$ bestehen. Das Wolframhexabromid wird beim schwachen Erhitzen an der Luft zersetzt, Wasser bildet ein königsblaues Oxyd, wässeriges Ammoniak giebt eine farblose Lösung. *Tr.*

Em. D. Desi. The oxides of tungsten [3]). — Der Verfasser hat zunächst versucht, Wolframdioxyd darzustellen nach dem Verfahren von Muthmann zur Darstellung von Molybdändioxyd, durch Mischen von Ammonwolframat, Wolframsäure, Borsäure und geglühter Pottasche. Der Versuch ist ihm aber nicht gelungen. Beim Behandeln von metallischem Wolfram mit concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur tritt die Entwickelung von schwefliger Säure auf und je nach der Höhe der Temperatur entstehen verschiedene Oxydationsstufen des Wolframs. Bei 200° scheidet sich eine blaue Substanz aus, während aus der Schwefelsäurelösung durch Wasser gelbe Wolframsäure ausgeschieden wird.

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 110. — [2]) Daselbst 18, 1098—1100. — [3]) Daselbst 19, 213—242.

Diese blaue Substanz wird rasch mit Alkohol und Aether getrocknet. Sie wird durch Ammoniak in metallisches Wolfram und Wolframsäure gespalten. Der Verfasser ertheilt ihr die Formel $W_2O.WO_2$. Durch Eindampfen der Schwefelsäurelösung erhält der Verfasser eine braune, sich schnell oxydirende Substanz, die er für Wolframdioxyd, WO_2, anspricht. Wird die Schwefelsäure mit Wolfram bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein Gemenge von einem weifsen und einem grünblauen Oxyd aus. Das letztere trennte der Verfasser mit grofser Mühe von dem ersteren und trocknete es auf oben angegebene Weise. Nach den Analysen ertheilt er ihm die Formel W_4O_3. Auch dieses wird von Ammoniak in metallisches Wolfram und Wolframsäure zerlegt. Beim Erhitzen von Wolfram mit concentrirter Schwefelsäure in geschlossenen Röhren auf 150° entsteht auch ein blaues Oxyd. Nach den Analysen ertheilt ihm Verfasser die Formel W_2O_3. Ammoniak wirkt in derselben Weise wie bei den vorher beschriebenen Körpern. Die beim Erhitzen auf 180° entstehende blaue Substanz soll nach den Analysen des Verfassers die Zusammensetzung W_5O_9 besitzen. Durch Erhitzen von Wolfram mit stark concentrirter schwefliger Säure hat Verfasser gemengt mit Schwefel einen Körper erhalten, dem er die Formel W_5O_{14} ertheilt. Durch Erhitzen von Wolframsäure mit schwefliger Säure tritt scheinbar Reduction ein, der Verfasser konnte aber kein einheitliches Product erhalten. Durch langes Erhitzen auf hohe Temperatur von wolframsaurem Ammon unter Luftabschlufs tritt Reduction zu metallischem Wolfram ein, bei kürzerer Dauer der Erhitzung entsteht ein purpurrothes Product, dem der Verfasser die Formel W_3O_8 ertheilt. Durch Erhitzen von Wolframsäure mit Aethylen bemerkte er keine Gewichtsabnahme, nur Veränderung des Aussehens der Substanz. Kohlenoxyd bewirkt wohl Reduction, der Verfasser hat aber kein einheitliches Product erhalten können. Kohlensäure wirkt nicht auf Wolframsäure in der Hitze. Beim Erhitzen eines Gemisches von Wolframsäure mit Kaliumbromid oder -chlorid oder -jodid hat der Verfasser metallisches Wolfram erhalten. Bei einem Versuche mit Kaliumjodid ist er einmal auch zu dem purpurnen Oxyd W_3O_8 gelangt. Durch Erhitzen von Wolframsäure mit metallischem Natrium und Kalium in einer Stickstoffatmosphäre ist der Verfasser auch zu metallischem Wolfram gelangt. Magnesium wirkt ebenso reducirend, nur entsteht dabei eine Legirung von Wolfram mit Magnesium. Chlorammonium bildet bei langem Erhitzen unter Luftabschlufs mit Wolframsäure metallisches Wolfram. Für Körper, die der Ver-

fasser nach kürzerem und nicht so hohem Erhitzen erhalten hat, hat er die verschiedensten Formeln als $W_{20}N_{27}O_4$, W_2N_4O, $W_5N_6O_4$ etc. aufgestellt, die Körper aber als Oxynitride bezeichnet. Die Substanzen hatten schwarze Farbe und krystallinische Structur. Aehnliche Substanzen hat er durch Erhitzen von Wolframsäure mit Cyankalium erhalten, bei langem Erhitzen entsteht aber auch metallisches Wolfram und zwar in schönen silberglänzenden Kügelchen. Auch Cyangas bildet schwarze Oxynitride. Zur Trennung der Wolfram- von der Molybdänsäure schlägt der Verfasser die Behandlung der Substanz mit heifser verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure vor; dieselbe löst die Molybdänsäure leicht, während die Wolframsäure unverändert bleibt. Wenn man die Beschreibung der Versuche des Verfassers und die Complicirtheit der erhaltenen Formeln sowohl für die Wolframoxyde als namentlich für die Oxynitride betrachtet, so mufs man sehr an der Einheitlichkeit der erhaltenen Körper zweifeln. Der Referent ist der Meinung, dafs die Oxyde nur ein Gemenge von Trioxyd mit Metall, oder vielleicht einem einfachen dazwischen liegenden Oxyde (wohl von blauer Farbe) darstellen, wofür ja auch die Trennung derselben durch Ammoniak in Trioxyd und Metall spricht, und dafs die Oxynitride nichts anderes als theilweise reducirtes Trioxyd sind, das durch Stickstoffverbindungen vielleicht des Wolframs verunreinigt ist. Uebrigens soll auf die Arbeit von Guichard (dieser JB., S. 896): Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, verwiesen sein. *Ltm.*

James S. de Benneville. Zur Trennung der Kieselsäure von Wolframsäure [1]). — Bei der Trennung mit heifsem verdünntem Ammoniak lösen sich neben Wolframsäure merkliche Mengen Kieselsäure. Durch Trennung durch Flufssäure mit einigen Tropfen Schwefelsäure erzielt man genaue Resultate. *v. Lb.*

A. Sabanejeff. Ueber die Nichtexistenz der colloidalen Wolframsäure [2]). — Graham hat die Darstellungsweise colloidaler Wolframsäure folgendermafsen beschrieben: Wenn man zu einer 5 proc. Lösung von wolframsaurem Natrium verdünnte Salzsäure bis nicht ganz zur Bindung alles Alkalis zufügt und die erhaltene Lösung dialysirt, so erhält man colloidale Wolframsäure. Dieselbe wird durch Säuren, Salze und Alkohol nicht einmal beim Erhitzen zum Sieden gefällt. Man kann sie zur Trockne verdampfen, ohne dafs dieselbe ihre Löslichkeit verliert, und erst bei 200° tritt unter

[1]) Chem. Centr. 68, II, 222; Amer. Chem. Soc. J. 19, 377—379. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 354—360.

Wasserverlust Veränderung ein. Verfasser tritt nun dieser Auffassung von der Natur der Substanz entgegen und beweist durch Analysen, dafs es sich nicht um Wolframsäure, sondern um ein Salz der Formel $Na_2O.4WO_3 + 2H_2O$ handelt, also um ein colloidales metawolframsaures Natrium. Es war dem Verfasser wohl möglich, durch Zusatz von mehr Salzsäure noch mehr Alkali aus der Lösung zu entfernen, es entstand aber immer ein weifser Niederschlag und die Lösung enthielt trotzdem noch bedeutende Mengen Alkali. Bei Zusatz von einem Ueberschufs von Salzsäure zu einer Lösung von wolframsaurem Natrium entsteht nach Concentriren der Lösung ein krystallinisches Salz von derselben Zusammensetzung wie das colloidale. Bei weiterem Eindampfen bildet sich ein Doppelsalz $Na_2O.4WO_3 + 2NaCl + H_2O$, endlich bleibt eine dicke Lösung des zuerst beschriebenen Salzes mit ganz wenig Chlornatrium. Sowohl das krystallinische als auch das colloidale metawolframsaure Natrium geben fast dieselben Gefrierpunktserniedrigungen, das letztere erniedrigt etwas weniger. *Ltm.*

C. A. F. Kahlbaum. D. R.-P. Nr. 91605 [1]). — Wolframsaurer Kalk und Zink werden zur Fabrikation von weifsen Deckfarben verwendet. Verschiedene Wolframate desselben Metalles, gleichviel auf welchem Wege sie dargestellt wurden, verhalten sich gleichwerthig, nur die leicht löslichen Metawolframate sind nicht verwendungsfähig. Die so hergestellten Farben sind gegen Schwefelwasserstoff beständig. Auch zu Leim- und Aquarellfarben können solche Salze verwendet werden, im Gegensatze zu Bleiweifs. *Ltm.*

Société Scheurer et Lauth in Paris. Anwendung der Wolframate und Molybdate in der Färberei [2]). — Zur Erzeugung von opakem Weifs werden die löslichen Wolframate oder Molybdate verdickt (und eventuell mit geeigneten Farben vermischt) auf den Stoff gedruckt und letzterer nach dem Dämpfen durch eine Chlorbaryumlösung gezogen. Oder man druckt eine verdickte Chlorbaryumlösung auf den Stoff und passirt dann ein Bad, welches wolframsaure oder molybdänsaure lösliche Salze enthält. *Sd.*

M. Soboleff [3]) kam durch Vergleichung der Eigenschaften der krystallisirten „Phosphor-12-Wolframsäure“ und ihrer Lösungen mit den gleichen Eigenschaften der Componenten zu dem Schlusse, dafs die zusammengesetzte Säure sowie ihre Salze weder als iso-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 290. — [2]) Monit. scientif. [4] **10**, 189; Franz. Pat. Nr. 253741 vom 5. Februar 1896. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 186—207.

morphe Mischungen [1]) noch als complexe Doppelsalze angesehen werden können. Gegen erstere Annahme sprechen die krystallographischen Constanten und die specifischen Gewichte der untersuchten Verbindungen, sowie ihre Beständigkeit bei Temperatursteigerungen. Die Lösungen wiederum zeigen im Allgemeinen nicht die Eigenschaften complexer Ionen, da die charakteristischen Reactionen der Einzelbestandtheile auch in concentrirten Lösungen erhalten bleiben. Mit der Verdünnung treten die additiven Eigenschaften noch mehr hervor, eine vollständige Dissociation wird jedoch nicht erreicht. Untersucht wurden zu diesem Zwecke: die Leitfähigkeiten, Depressionen, Siedepunktserhöhungen, specifischen Gewichte der Lösungen und die Krystallformen, Dichten, Krystallwasserverluste und Löslichkeiten (in Wasser und Aether) der festen Körper. Eine Bestimmung der Ueberführungszahlen hätte die Frage am vollständigsten aufgeklärt. *St.*

L. A. Hollopeau [2]) berichtete *über Verbindungen der Wolframsäure* mit der Antimonsäure. — Frisch gefälltes Antimonsäurehydrat löst sich leicht in kochender Auflösung von parawolframsaurem Kalium. Beim Erkalten krystallisirt *Kaliumantimoniowolframat*, $4WO_3 . 3Sb_2O_5 . 3K_2O . 16H_2O$ oder $2WO_3 . 3SbO_3K . 8H_2O$. Die glasartigen, prismatischen Kryställchen sind stark lichtbrechend und wirken stark auf das polarisirte Licht mit einer Auslöschung von 28°. An der Luft verwittern die Krystalle nicht; sie verlieren bei 100° 6 Mol. Wasser. Beim Erhitzen zerfallen sie in wolframsaures Kalium, Wolframsäure und Antimonpentoxyd. Das Schmelzen mit Soda erfolgt nach der Gleichung: $4WO_3 . 3Sb_2O_5 . 3K_2O + 10CO_3Na_2 = 3WO_3 . K_2O + WO_3 . Na_2O + 3Sb_2O_5 . 3Na_2O + 10CO_2$. Wird das Schmelzproduct mit Wasser ausgezogen, so hinterbleibt ein krystallines Pulver von $Sb_2O_5 . Na_2O . 6H_2O$ oder $SbO_3Na . 3H_2O$, *Natriummetaantimonat*, prismatische, häufig glasartige Krystalle, die nur schwach auf das polarisirte Licht einwirken. Das Kaliumantimoniowolframat wird durch Säuren unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt, Schwermetallsalze fällen aus seiner Lösung unlösliche Niederschläge. Das Silberantimoniowolframat liefert beim Behandeln mit Salzsäure die *freie Säure*, $4WO_3 . 3Sb_2O_5 . 3H_2O + 8H_2O$, eine glasige Masse. *Sm.*

F. A. Gooch. Die jodometrische Bestimmung des Molybdäns [3]). — Die Methode von Friedheim und Euler befriedigt nicht; die grüne Farbe bei der Destillation ist kein sicheres

[1]) Friedheim, JB. f. 1892, S. 777. — [2]) Compt. rend. [24] 123, 1065. — [3]) Sill. Am. J. 3, 237—240.

Merkmal dafür, dafs die Molybdänsäure wirklich zu Molybdänpentoxyd reducirt und alles Jod entfernt ist. Es ist sicherer, die Destillation bei einem bestimmten Volumen zu beginnen und je nach der Stärke der verwendeten Säure und dem Ueberschufs an Jodkalium bis auf ein bestimmtes Volumen abzudestilliren. Um die zersetzende Wirkung der Luft auf die Dämpfe der Jodwasserstoffsäure in der Retorte zu verhindern, genügt nicht, wie Friedheim und Euler angeben, langsames Erwärmen und Erhitzen zum Sieden erst dann, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt ist und die Gefahr des Zurücksteigens eintritt, sondern man leitet zweckmäfsig durch den etwa 100 ccm fassenden Kolben während der Destillation Kohlensäure. Wenn die Molybdänsäure in weniger als 0,3 g und mit einem nicht zu grofsen Ueberschufs an Jodkalium, 20 ccm concentrirte Salzsäure und 20 ccm Wasser in den Destillationskolben gegeben wurde, so war bei einem Destillat von 25 ccm die Reduction vollendet. Ein grofser Ueberschufs an Jodkalium ist zu vermeiden; höchstens 0,5 g mehr als theoretisch erforderlich. Bei den Resultaten von Friedheim und Euler sind Rechenfehler unterlaufen. *Hf.*

H. Euler. Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns [1]). — Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von F. A. Gooch, dafs bei der früheren Angabe der Methode Rechenfehler unterlaufen sind und hält die vorgeschlagene Methode gegenüber der von Gooch und Fairbank empfohlenen als einfacher aufrecht. *Hf.*

J. Férée. Sur les amalgames de molybdène et quelque propriété de molybdène métallique [2]). — Zur Darstellung des Molydänamalgams sättigt man Salzsäure von 22° Bé. mit Molybdänsäure am Rückflufskühler und verdünnt mit dem neunfachen Volumen Wasser. Diese Lösung elektrolysirt man unter Anwendung von Quecksilber als Kathode und Platin als Anode mit einer Stromdichte von 5 Amp. auf den Quadratcentimeter unter Quecksilberelektrode. Die Ausbeute beträgt aber bestenfalls kaum 2 Proc. Das Quecksilber wird dann nach dem Decantiren der Lösung mit Wasser gewaschen, mit Filtrirpapier getrocknet und durch Gemsleder geprefst. Das zurückbleibende feste Amalgam wird von feuchter Luft kaum angegriffen. Zur Analyse wurde das Amalgam im Wasserstoffstrom zur hellen Rothgluth erhitzt und das zurückbleibende Molybdän gewogen. Das Amalgam hatte die Zusammensetzung $MoHg_9$. Durch einen Druck von 200 kg

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 454—455. — [2]) Compt. rend. 122, 733—735.

auf 1 qcm kann man Quecksilber abpressen und erhält dann ein Amalgam $MoHg_2$. Durch Wiederholen dieser Operation, nachdem man zuvor das Amalgam $MoHg_2$ zerstückelt hat, erhält man ein Amalgam Mo_2Hg_3, das sich sehr leicht an der Luft oxydirt. Die Eigenschaften des metallischen Molybdäns, welches durch Abdestilliren des Quecksilbers im Vacuum bei niedriger Temperatur gewonnen wurde, sind ganz andere als die des bisher bekannten Metalls. Es ist selbstentzündlich, verliert jedoch diese Eigenschaft durch Erhitzen auf 400°. In einem Strome von Schwefligsäuregas wird es glühend unter Bildung von Molybdänsulfid und Molybdänoxyd. Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur und geringem Erwärmen nicht ein. Dagegen wird bei geringerem Anwärmen des Metalls Kohlenoxyd unter plötzlichem Glühen des Metalls und Kohleabscheidung zersetzt. *v. Lb.*

M. Guichard. Réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène [1]). — Bei der Reduction von MoO_3 durch Wasserstoff haben viele Forscher, bevor das Oxyd MoO_2 entsteht, Zwischenoxyde von den Formeln Mo_2O_3, Mo_5O_{12}, M_2O_5 beobachtet. Der Verfasser hat nun versucht, dieselben zu gewinnen. Nachdem bei 300° anderthalb Stunden Wasserstoff über das Molybdäntrioxyd geleitet worden war, ebenso beim Erhitzen auf 350° während zwei Stunden, hatte dasselbe nur ganz geringe Gewichtsabnahme von 0,1 Proc. zu verzeichnen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 470° ging die Gewichtsabnahme ganz regelmäfsig vorwärts, während die Farbe des Productes sich über Hellgrau bis Braunviolett änderte, nach sieben Stunden war das Gewicht constant und der Körper hatte 11 Proc. an Gewicht verloren, es war also reines Molybdändioxyd entstanden. Als Beweis, dafs kein Zwischenoxyd besteht, dient ferner die Beobachtung, dafs ein Product, welches erst 2,4 Proc. an Gewicht abgenommen hatte, durch Behandlung mit Ammoniak sich trennen liefs in sich lösendes Molybdäntrioxyd und unlösliches braunes Molybdändioxyd. Es existiren also keine Oxyde des Molybdäns zwischen MoO_3 und MoO_2. *Ltm.*

M. Guichard. Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et sur la préparation du molybdène pur [2]). — Bei 500° geht die weitere Reduction des Molybdändioxyds durch Wasserstoff ungeheuer langsam vor sich, auch bei 550° hat dasselbe nach einer Stunde erst 2,4 Proc. an Gewicht abgenommen, hat aber schon ein mehr metallisches Aussehen bekommen. Bei 600°

---

[1]) Compt. rend. 125, 26—29. — [2]) Daselbst, S. 105—106.

geht die Reduction rascher vor sich und zwar ganz continuirlich. Nach drei und einer halben Stunde hat es um 33,4 Proc. an Gewicht verloren, d. h. das Molybdändioxyd ist zu Metall reducirt. Es giebt auch hier *kein* Zwischenoxyd etwa von der Formel Mo_2O_3 zwischen MoO_2 und Mo. Liechti und Kempe (Ber. **6**, 991) empfehlen ein ungenügend reducirtes Molybdän zu reinigen durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff, indem sich eine flüchtige Verbindung aus den niederen Oxyden des Molybdäns von der Formel $Mo_3 . 2HCl$ bilden soll. Der Verfasser hat aber durch mehrere Versuche diese Ansicht nicht bestätigen können, er hat aus MoO_2 keine Spur einer flüchtigen Verbindung erhalten können. *Ltm.*

E. Péchard. Sur les manganimolybdates [1]. — Beim Erhitzen von einer Lösung von Ammoniummolybdat mit Mangansuperoxydhydrat nimmt die Lösung eine tiefrothe Farbe an und nach der Filtration scheiden sich beim Erkalten tiefrothe Krystalle ab, welche eine Doppelverbindung von molybdänsaurem und manganigsaurem Ammonium darstellen, von der Formel: $3[(NH_4)_2MnO_3] . 12MoO_3 + 5H_2O$. Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Oxydation des Ammoniummanganomolybdats, dargestellt durch Mischen der heifsen Lösungen von Ammoniummolybdat und eines Manganosalzes, mit Kaliumpermanganat. Es scheidet sich dabei Mangansuperoxyd aus und in der heifsen Lösung ist das oben beschriebene Doppelsalz enthalten. Auch durch Reduction eines Gemisches von Ammoniummolybdat und Kaliumpermanganat mit Alkohol oder Aldehyd kann dieses Doppelsalz dargestellt werden. Ferner hat der Verfasser die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze dargestellt. Zur Gewinnung der freien Säure hat der Verfasser das Baryumsalz mit der genau abgemessenen Menge Schwefelsäure zersetzt. Alle diese Verbindungen werden durch Säuren unter Bildung von Manganosalzen und Molybdänsäure, durch Alkalien unter Abscheidung von Mangansuperoxyd zersetzt. *Ltm.*

Arthur Rosenheim. Ueber schwefligmolybdänsaure Salze [2]. — II. Mittheilung. In Berichtigung einer früheren Arbeit [3] theilt der Verfasser mit, dafs den schwefligmolybdänsauren Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen die Formel $2R_2O . 2SO_2 . 5MoO_3 + x\,aq$ zukommt, während für das Ammoniumsalz die frühere Formel $2(NH_4)_2O . 2SO_2 . 8MoO_3$ bestehen bleibt. Die Fehler der früheren Bestimmungen hatten ihre Ursache in der Unzuverlässigkeit der Molybdänbestimmung mit Schwefelwasser-

[1] Compt. rend. 125, 29—31. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 15, 180—191. — [3] Daselbst 7, 176—184.

stoff. In der neueren Arbeit wurde die Methode von Friedheim und Euler angewandt. Die Salze der oben angegebenen Constitution wurden durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Paramolybdate bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das Lithiumsalz konnte aus dem zu diesem Zwecke zum ersten Male dargestellten $3 Li_2O . 7 MoO_3 + 12 H_2O$ nicht mitgenommen werden. Aus den Alkalisalzen wurden durch Zusatz der Lösungen der Chloride der Erdalkalimetalle deren Salze erhalten. $2 BaO . 2 SO_2 . 5 MoO_3 + 10 H_2O$ und $2 SrO . 2 SO_2 . 5 MoO_3 + 12 H_2O$. Das Calciumsalz war nicht rein. Normale Molybdate geben dieselben Salze. Die Tetramolybdate von der Formel $R_2O . 4 MoO_3$ liefern keine molybdänschwefligsaure Salze, sondern einfach saure Molybdate. Von diesen ist neu $(NH_4)_2O 8 MoO_3 + 15 H_2O$, welches glänzende Nadeln bildet. Auf Grund dieser Versuche glaubt der Verfasser den Paramolybdaten der Alkalimetalle die Formel $3 R_2O . 7 MoO_3$ und dem Ammonsalz die Formel $5 (NH_4)_2O . 12 MoO_3$ mit der gröſsten Wahrscheinlichkeit zusprechen zu können. Jedoch erklärt er, ein endgültiges Urtheil sei nur von physikalischen Methoden zu erwarten. *v. Lb.*

Chesneau. Sur la température des étincelles produites par l'uranium [1]). — Das im elektrischen Ofen dargestellte Uranium giebt durch einen Stoſs mit einem harten Körper, z. B. wenn es mit einer stählernen Feile geritzt wird, Funken, welche im Stande sind, explosible Gasgemische momentan zu entzünden. Da nun bekannt ist, daſs diese Gemische bis zur Entzündung ungefähr zehn Secunden auf 650°, eine Secunde auf 1000° erhitzt werden müssen, so muſs die Temperatur der Uranfunken oberhalb 1000° liegen. Mit denselben läſst sich sowohl Leuchtgas als Alkohol und andere leicht entzündliche Flüssigkeiten, mit denen Baumwolle getränkt wurde, endlich sogar Watte entzünden. Verfasser weist darauf hin, daſs diese Eigenschaft das Uranium vielleicht geeignet macht, als Zünder für Gasflammen zu wirken, indem man es mit einem feilenartigen Gegenstande anritzt, vorausgesetzt, daſs seine Herstellungskosten geringer werden und seine Widerstandskraft erhöht wird. *Ltm.*

J. Aloy. Recherches thermiques sur les composés de l'uranium [2]). — In der vorliegenden Arbeit werden die Lösungswärmen der wichtigsten löslichen Uranylsalze, sowie deren Bildungswärmen in wässeriger Lösung bestimmt. Die molekularen Lösungswärmen sind für krystallwasserhaltige Salze:

---

[1]) Compt. rend. 122, 471—473. — [2]) Daselbst, S. 1541—1543.

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O$	— 3,7	Cal.
Uranylsulfat, $UO_2SO_4 + 3H_2O$	+ 5,1	„
Uranylchlorid, $UO_2Cl_2 + 1H_2O$	+ 6,05	„
Uranylchromat, $UO_2CrO_4 + 5^1/_2H_2O$	— 6,3	„
Uranylacetat, $UO_2(C_2A_3O_2)_2 + 2H_2O$	— 4,3	„
Uranylkaliumchlorid, $UO_2Cl_2 . 2KCl + 2H_2O$	+ 2	„
Uranylammoniumacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . NH_4(C_2H_3O_2) + 6H_2O$	— 3,8	„

Bs.

K. A. Hofmann. Ueber Hydroxyl-Ammoniakverbindungen der Uransäure [1]). — Verfasser fand, dafs beim Behandeln einer Mischung von 20 g Uranylnitrat und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser mit 100 ccm 7 proc. wässerigem Ammoniak eine kanariengelbe Krystallmasse entsteht, deren Zusammensetzung $UO_6N_4H_{14}$ ist. Bei 70° entweicht Ammoniak aus derselben. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° tritt leichte Verpuffung ein. Hydroxylamin wurde bestimmt durch heifse alkalische Permanganatlösung. Die Formel wurde so bestimmt zu $UO_4(NH_3OH)_2 . 2NH_3$. Beim Erwärmen mit Wasser läfst sich Ammoniak entfernen. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 100° geht alles Ammoniak weg und es bleibt uransaures Hydroxylamin. Auch durch Essigsäure wird Ammoniak entzogen. Auf Grund der leichten Abgabe von Ammoniak glaubt Verfasser die Formel $UO_2 = (ONH_3 . NH_3OH)_2$, welche analog denen der Kobaltammoniakverbindungen ist, zurückweisen zu sollen. Auch konnte kein Hydrazin durch Essigsäureanhydrid etc. erhalten werden. *Ltm.*

P. Melikoff und L. Pissarjewsky. Ueberuransäure und ihre Salze [2]). — In Uebereinstimmung mit Mendelejeff geben die Verfasser der Ueberuransäure die Formel UO_4 und ihren Salzen die Formeln $(R_2O_2)_2UO_4$ resp. $Re_2O_2(UO_4)_2$. Sie haben die löslichen Salze $(Na_2O_2)_2UO_4 + 8H_2O$; $Li_2O_2(UO_4)_2 + 8H_2O$; $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2 + 8H_2O$ und die unlöslichen $(BaO_2)_2UO_4 + 8H_2O$; $BaO_2(UO_4)_2 + 9H_2O$; $(CaO_2)_2UO_4 + 10H_2O$; $(CuO_2)_2UO_4$ dargestellt. Zum Beweise dieser Constitution dienten die Thatsachen, dafs verdünnte Säuren Wasserstoffsuperoxyd in einer Menge bilden, die der Zersetzung der Metallperoxyde und der Ueberuransäure entspricht, während bei Einwirkung von Körpern, die weder starke Basen noch Säuren sind und nicht oxydirt werden, z. B. Aluminiumhydroxyd und Kohlensäure, nur entsprechend dem Metallperoxyd Wasserstoffsuperoxyd entsteht, während die Ueberuransäure unangegriffen bleibt. Endlich war es den Verfassern möglich, auch Schwermetallsalze von dem Typus

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 75—80. — [2]) Ber. 30, 2902—2907.

$(\overset{II}{R}O)_2UO_4$ durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Schwermetallsulfaten oder -nitraten zu erhalten, z. B. ein Nickel- und ein Bleisalz, wobei sich auch entsprechend dem Na_2O_2 Wasserstoffsuperoxyd bildet. *Ltm.*

Zink und Cadmium.

B. Neumann. Zur elektrolytischen Zinkgewinnung [1]. — Verfasser zeigt, dafs weder die elektrolytische Zinkgewinnung aus Erzen — als Ersatz für das übliche Röstreductionsverfahren —, noch die elektrolytische Raffination des Handelszinks augenblicklich Aussicht auf Erfolg haben. Demnach findet auch die elektrolytische Zinkgewinnung eine Anwendung hauptsächlich nur bei ärmeren Erzen oder sogenannten Mischerzen (Zink, Blei, Silber) und bei Kiesabbränden von zinkhaltigen Pyriten. Zur Herstellung der elektrolytischen Flüssigkeit werden die Erze „oxydirend" oder „sulfatisirend" geröstet; das dabei gebildete basische Zinksulfat geht jedoch nur schwer in Lösung und enthält noch mancherlei Verunreinigungen, wie z. B. Eisen. An dieser Schwerlöslichkeit des basischen Zinksulfats scheiterten auch die Versuche, aus den Mischerzen nach dem Rösten nur das Zink auszulaugen, wobei das leicht verschmelzbare silberhaltige Bleierz zurückbleiben sollte. Als Anode lassen sich die Erze auch nicht direct verwenden, weil es nicht möglich ist, den Elektrolyten dauernd rein zu halten. Aussicht auf Erfolg scheint das „chlorirende" Rösten bei zinkhaltigen, von Schwefel ziemlich befreiten Kiesabbränden zu haben. Zum Auslaugen der gerösteten Erze sind u. A. auch Eisenchlorid, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Carnallit empfohlen worden; auch mit Alkali lassen sich die Erze auslaugen, wobei man eine Alkalizinkatlösung erhält. Bei der Elektrolyse selbst stöfst man auf das schwierige Problem, einen compacten Zinkniederschlag zu erhalten, derselbe läfst sich nach Mylius und Fromm [2] erhalten, wenn die Lösung sauer ist, was aber im technischen Betriebe sich auf die Dauer nicht durchführen läfst. Schwammbildung wird nur bei grofsen Stromdichten verhindert, und zwar auch nur bei concentrirteren Lösungen; bei verdünnten tritt trotz grofser Stromdichte stets Schwammbildung ein. Wirklich brauchbare Diaphragmen giebt es noch nicht. Die Elektrolyse von geschmolzenen Zinksalzen nach Lorenz [3] ist technisch nicht durchführbar.

---

[1] Chemikerzeit. 20, 36—38. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 9, 144. — [3] Daselbst 10, 78.

Gute Resultate sollen angeblich nach dem Verfahren von Letrange erzielt worden sein, welches auch auf sulfatisirender Röstung beruht. Nach dem Verfasser ist die Elektrolyse von Chloridlösungen vortheilhafter als von Sulfatlösungen, weil man hierbei als Nebenproduct das freiwerdende Chlor erhält. *Br.*

Siemens u. Halske[1]) benutzen für die *elektrolytische Gewinnung von Zink* eine Lösung, die neutrales Zinksulfat und basisches Aluminiumsulfat enthält. Bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden (Spannung etwa 3 Volt) schlägt sich an der Kathode reines Zink nieder, während an der Anode neutrales Aluminiumsulfat entsteht. Dessen Lösung, die am besten 100 bis 150 g $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ in 1 Liter enthält, wird wieder zur Auslaugung zinkoxydhaltiger Producte in der Wärme benutzt und liefert den obigen Elektrolyten, der nur noch vorher von fremden Metallen zu reinigen ist. *Ps.*

F. M. Lyte[2]) gelingt die *Herstellung von Chlor und Zink* aus Zinkblende bei Gegenwart von Bleiglanz durch Elektrolyse. Er röstet, laugt mit verdünnter Schwefelsäure aus, reinigt, setzt Calcium- oder Natriumchlorid zu, dampft, nach Trennung vom Calcium- oder Natriumsulfat, zur Trockne ein, und trennt das Zinkchlorid durch Destillation von Unreinigkeiten. Die Schmelze, deren Temperatur wenig über dem Schmelzpunkte des Zinks liegt, wird elektrolysirt mit einer Anode aus Kohle und einer Kathode aus geschmolzenem Zink. *Ps.*

E. Matthes und Weber[3]) verfahren zur *Zink- und Chlorgewinnung* folgendermaſsen. Sulfidische Erze oder schwefelhaltige Abfälle werden chlorirend geröstet. Die Lauge wird von Sulfaten durch calciumchloridhaltige Abfallaugen befreit, geklärt, concentrirt, von anderen Metallen gereinigt und elektrolysirt, bis auf einen kleinen Rest Zink. Diese Lauge wird dann zu neuem Röstgut zugeschlagen. *Ps.*

Dieffenbach. Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink aus alkalischer Lösung und von Alkaliverbindungen aus Alkalisulfaten[4]). — Er theilt das Elektrolysirgefäſs durch zwei Diaphragmen in drei Räume. In den beiden äuſseren befinden sich die Elektroden. Der Kathodenraum enthält stark alkalische Zinklösung, der Anodenraum und der Mittelraum Alkalisulfatlösung. Bei der bei ca. 35 bis 40° vorzunehmenden Elektrolyse

[1]) D. R.-P. Nr. 88202 vom 1. Jan. 1896; Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 610. — [2]) Lond. Electr. Rev. 39, 773; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 319. — [3]) D. R.-P. Nr. 84579 vom 19. Jan. 1895; Ref.: Zeitschr. Elektrochem. 2, 458. — [4]) Engl. Pat. Nr. 25804 (1896); Ref.: Zeitschr. Elektrochem. 4, 125—126.

bleibt der Alkaligehalt der Kathodenlauge ziemlich constant, so dafs ihr zur Regenerirung nur Zinkoxyd zugefügt zu werden braucht. In der Anodenlauge entsteht freie Schwefelsäure, welche von Zeit zu Zeit neutralisirt werden mufs. In den Mittelraum diffundirt freies Alkali ein, welches man sich so lange anreichern läfst, bis seine Menge ca. 4 Proc. beträgt. Diese Lauge wird dann abgezogen und abgekühlt; es krystallisirt dabei so viel Alkalisulfat aus, dafs der Alkaligehalt der Lauge auf 8 Proc. steigt. Die Mutterlauge wird nun abwechselnd im Mittelraum elektrolytisch und aufserhalb desselben durch Krystallisation weiter concentrirt, bis sie stark genug ist, um wie gewöhnlich auf Alkali verarbeitet zu werden. In gleicher Weise kann im Mittelraume auch Chloridlösung statt der Sulfatlösung verarbeitet werden. *Wy.*

Robert Biewend und Actiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von metallischem Zink aus zinkhaltigen Gasen [1]). — Die Gase werden durch eine Reihe von mit Koks- oder Holzkohlestücken gefüllten Kammern geleitet, von denen die letzte gut gekühlt wird. Durch eine Wechselklappe kann gleichzeitig Einströmung und Kühlung an das andere Ende der Reihe verlegt werden. In den heifsen Kammern findet stets Verflüssigung des abgeschiedenen Zinks statt, welche bisweilen abgestochen wird. *Bs.*

J. R. Wylde, J. W. Kynaston und J. Brock. Verfahren zur Extraction von Zink aus eisenhaltigen Flüssigkeiten, speciell anwendbar bei der Behandlung von verbrauchten Flüssigkeiten von Kupferwerken [2]). — Die eisenhaltige, auf Zink zu verarbeitende Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk versetzt und dann Schwefelwasserstoff unter Umrühren eingeleitet. Nach genügender Sättigung fällt Zinksulfid aus und wird mit dem ausgefallenen Calciumsulfat durch Waschen von den Eisensalzen befreit. Das Zinksulfid wird mit Salzsäure dann zersetzt, der Schwefelwasserstoff wieder im Betrieb verwendet; die Lösung von Chlorzink wird durch Filtriren von Calciumsulfat getrennt und das Zinkhydroxyd mittelst Kalkmilch im Filtrat gefällt. Ist Eisen in der Zinkchloridlösung enthalten, so giebt man behufs Oxydation des Eisens Bleichkalklösung und dann Calciumcarbonat in kleinem Ueberschufs hinzu und filtrirt vor dem Fällen des Zinks mit Kalkmilch das Eisenhydroxyd ab. *Tr.*

H. Wolff. Verfahren zur Darstellung von Aluminium oder

[1]) Patentbl. 18, 509. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 444; Engl. Pat. Nr. 10494.

Magnesium enthaltendem Zinkamalgam[1]). — Zur Darstellung eines besonders guten Amalgams für Reductionszwecke wird ein Aluminium oder Magnesium enthaltendes Zinkamalgam in der Weise erzeugt, dafs Quecksilber und Zink entweder fest oder aus ihren Lösungen auf Aluminium oder Magnesium niedergeschlagen werden, oder die Zinklegirung mit Quecksilber bezw. die Quecksilberlegirung mit Zink in allen Fällen der Formel $Al_{111}(Mg)Hg.Zn$ annähernd entsprechend in Berührung gebracht wird, wobei das Zink in der Magnesiumlegirung durch Aluminium ersetzbar ist. *Tr.*

Alexander Ramsay Cushmann. A new and rapid Method for the qualitative Separation of Iron, Aluminium, Chromium, Manganese, Zinc, Nickel and Cobalt[2]). — Man versetzt die Lösung der Metalle mit Ammoniak, Chlorammonium und Ammoniumsulfid. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und in Salzsäure, bei Gegenwart von Nickel und Kobalt in Königswasser gelöst. Die überschüssige Säure wird verdampft, der Rückstand mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und mit Bromwasser versetzt. Hierdurch fallen aus: MnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3. Setzt man zum Filtrat Aetzkali in grofsem Ueberschufs, so fällt Nickel als $Ni(OH)_2$ aus. Man filtrirt ab und kocht das Filtrat, wodurch Kobalt als $Co(OH)_3$ ausgeschieden wird, Zink bleibt dagegen in Lösung und kann aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Den Niederschlag von MnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 versetzt man mit Alkali im Ueberschufs und giebt Bromlösung hinzu, Aluminium und Chrom gehen als Aluminat resp. Chromat in Lösung, während Eisen und Mangan zurückbleiben. Einen Theil der Lösung säuert man mit Salzsäure an und fällt das Aluminium mit Ammoniak, den anderen Theil versetzt man mit Essigsäure und Bleiacetat, wodurch ein gelber Niederschlag von Bleichromat entsteht. Mangan und Eisen können durch Schmelzen eines Theiles des Niederschlages mit Soda und Salpeter resp. durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Rhodanammonium nachgewiesen werden. *Bru.*

André R. Wahl. Ueber eine neue Methode zur schnellen Bestimmung von Zinkstaub[3]). — Verfasser benutzt bei seinem Verfahren die Thatsache, dafs Zink in neutraler Lösung Ferrisulfat ohne Entwickelung von Wasserstoff zu Ferrosulfat reducirt nach der Gleichung: $Fe_2(SO_4)_3 + Zn = ZnSO_4 + 2FeSO_4$. Zur Bestimmung wird $^1/_2$ g Zinkstaub in 25 ccm Wasser suspendirt

[1]) D. R.-P. Nr. 92994. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 606—607. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 15—16.

und mit 7 g Ferrisulfat versetzt. Unter starker Wärmeentwickelung geht das Zink in Lösung. Die Reaction ist nach einhalbstündigem Schütteln vollständig. Dann wird das gebildete Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung mit Permanganatlösung titrirt. Das Ferrisulfat kann man sich bequem darstellen, wenn man 500 g Ferrosulfat in möglicht wenig Wasser löst, 100 g Schwefelsäure und 210 g einer 60 proc. Salpetersäure hinzufügt und nun auf dem Wasserbade eindampft. Der Rückstand wird gepulvert und auf dem Filter durch Alkohol säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein vollständig weifses Pulver. Die Zinkbestimmung durch Reduction von Eisenoxydsulfat gab übereinstimmende Werthe mit der Methode von Drewson, der Chromsäure reducirt. *Mr.*

E. Aston and L. Newton. A note on the estimation of zinc oxide [1]). — Zu der Angabe von Fresenius, dafs Zinkoxyd sich quantitativ in Zinksulfid durch Erhitzen mit Schwefel bis auf Rothgluth verwandeln lasse, bemerken die Verfasser Folgendes: Auf Grund eingehender Versuche haben sie festgestellt, dafs Zinkoxyd, welches durch Glühen von Zinknitrat dargestellt ist, sich im günstigsten Falle bis zu 90 Proc. in Sulfid nach obiger Methode überführen läfst. Dagegen läfst Zinkoxyd, welches aus Zinkcarbonat oder Zinksulfat hergestellt ist, eine quantitative Ueberführung in Sulfid zu. *v. Lb.*

J. Meunier. Sur la précipitation du sulfure de zinc pour le dosage de ce métal [2]). — Der Verfasser giebt an, dafs man die Schwierigkeiten, welche bei der Filtration und dem Auswaschen von Zinkfällungen mit Schwefelammonium auftreten, folgendermafsen vermeiden kann: Die warme Zinksalzlösung wird mit Ammoniak versetzt, bis alles Zinkhydroxyd gefällt ist. Dann wird vorsichtig Ammoniak zugefügt, bis alles Zink wieder in Lösung gegangen ist. In die so erhaltene Lösung wird langsam Schwefelwasserstoff eingeleitet. Scheint die Fällung beendigt zu sein, so bringt man einen Tropfen der Lösung auf einen Tropfen Eisenvitriollösung, der sich dann durch Schwefeleisen schwarz färbt, falls die Zinkfällung wirklich vollständig war. Der so erhaltene Niederschlag läfst sich dann leicht filtriren und auswaschen. *v. Lb.*

Edward Geo. Ballard. Die volumetrische Bestimmung des Zinks [3]). — Bei der volumetrischen Bestimmung des Zinks mit Natriumsulfidlösung hält es oft schwer, den Endpunkt der Titration genau zu treffen. Zu diesem Zwecke verwendet man zweck-

---

[1]) Chem. News 75, 133—134. — [2]) Compt. rend. 124, 1151—1152. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 399—400.

mäfsig ein Silberblech, und zwar weil Schwefelzink auf metallisches Silber nicht einwirkt, Natriumsulfid darauf aber einen Flecken erzeugt. Man prüft während der Titration nach der Tüpfelmethode und sobald innerhalb 10 bis 20 Secunden nach dem Betupfen des Silberbleches mit der mit Natriumsulfid versetzten Zinklösung ein Flecken entsteht, ist die Titration beendigt. Nebenher ist zu bestimmen, welche Menge Natriumsulfid zu Wasser gesetzt werden mufs, um den Flecken hervorzubringen und ist diese Menge Natriumsulfid von der vorher verbrauchten Menge zu subtrahiren. Ein Theil Natriumsulfid in 20000 Thln. Wasser wird den Flecken hervorbringen. Man kann auch in der Weise verfahren, dafs man erst einen kleinen Ueberschufs an Natriumsulfid zusetzt und dann mit einer Zinklösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Bei einem gröfseren Ueberschusse an Ammoniak greift auch Zinksulfid das Silber in der Kälte an; bei 180° F. aber findet eine Einwirkung nicht statt. Es mufs deshalb ein Ueberschufs an Ammoniak vermieden werden oder aber man führt die Titration in einer heifsen Zinklösung aus. *Hf.*

L. L. de Koninck u. Eug. Prost. The volumetric determination of zinc by potassium ferrocyanide [1]). — Von den volumetrischen Zinkbestimmungsmethoden sind die Schaffner'sche Methode mit Natriumsulfid und die Galletti-Fahlberg'sche mit Ferrocyankalium hauptsächlich im Gebrauch. Letztere Methode scheint weniger eingehend studirt worden zu sein. Die Titration erfolgt in saurer Lösung (Galletti) oder in einfach ammoniakalischer Lösung (A. Renard) oder in einer weinsaures Ammon enthaltenden Lösung. Verfasser beschränken sich auf die Prüfung der Bestimmung in saurer Lösung. Sie fanden: 1. Ein Ueberschufs von 20 Proc. Ferrocyankalium genügt, um die Umwandlung in 15 Minuten herbeizuführen. 2. Die Reihenfolge, in der die Lösungen gemischt werden, ist ohne Einflufs auf das Resultat. 3. Ammonchlorid befördert die Fällung, Ammonnitrat ist ohne Einwirkung. 4. Um genaue Resultate zu erlangen, müssen die Lösungen einen constanten Säuregrad haben. 5. Durch Fällung von Kupfer, Cadmium etc. mit Schwefelwasserstoff reducirte Eisensalze müssen wieder mit Salpetersäure oder Brom oxydirt werden. 6. Die Gegenwart von Brom ist ohne Einflufs; Salpetersäure kann mit Schwefelnatrium vernichtet werden. 7. Etwa vorhandenes Mangan mufs vor der Titration vollständig entfernt werden; desgleichen alle anderen Metalle, welche mit Ferrocyankalium reagiren. Man

[1]) Chem. News 75, 182—183.

verfährt folgendermafsen: Zu der schliefslich erhaltenen ammoniakalischen Lösung werden einige Tropfen Natriumsulfid gesetzt; die Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt und dann mit einer bestimmten Menge der Säure schwach angesäuert. Zur Flüssigkeit wird ein gemessener Ueberschufs (20 bis 25 Proc.) von Ferrocyankaliumlösung gesetzt. Nach 10 bis 15 Minuten langem Digeriren wird der Ueberschufs der Ferrocyankaliumlösung durch eine schwach saure Zinkchloridlösung zurücktitrirt. Nothwendige Lösungen: 1. Zinklösung von 10 g Zn pro 1 Liter, erhalten durch Lösen von reinem Zink in möglichst wenig mäfsig warmer Salzsäure und durch Natriumcarbonat nach erfolgter Lösung neutralisirt. 2. Ferrocyankaliumlösung. 3. Eine 1 proc. wässerige Lösung von Urannitrat als Indicator. Bei der Anwendung der Methode bei Erzanalysen werden die kieselsäurefreien Lösungen mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Ammoncarbonat behandelt etc. Dem zur Titration verwendeten neutralisirten Theile der Lösung werden noch 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,075) zugesetzt. *Bm.*

H. Pellet. Ueber die titrimetrische Bestimmung des Zinks in seinen Erzen [1]). — Auf einen Einwurf von L. L. de Koninck und Prost erwidert Verfasser, dafs er den Hauptwerth auf die glatte Abscheidung des Bleies lege, da nach der Entfernung des letzteren sowohl die Schwefelnatrium- wie die Ferrocyanürmethode gute Resultate liefern. *Hf.*

Kinder. Zur Zinkbestimmung in Eisenerzen [2]). — Letztere kann man mit einem Gemische von verdünnter Salz- und Schwefelsäure aufschliefsen, um dann zu verdampfen, die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, mit Wasser aufzunehmen und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von etwa anwesendem Kupfer zu befreien. Sodann fügt man ameisensaures Ammonium und Ameisensäure zum nunmehrigen Filtrate, wobei das Zink sofort als Sulfid in fast reinem Zustande niederfällt. Nöthigenfalls wird abermals Schwefelwasserstoff in der Wärme eingeleitet. Wenn das Schwefelzink dunkel gefärbt sein sollte, so löse man es in Salzsäure auf, mache ammoniakalisch, setze viel überschüssige Ameisensäure hinzu und fälle in der Wärme mit Schwefelwasserstoff aus. Man kann das so erhaltene Schwefelzink entweder direct wägen oder es in Salzsäure lösen und nun mit Soda fällen, um das kohlensaure Zink durch Glühen in das Oxyd zu verwandeln. Letzteres ist auf Eisen zu prüfen. *Brt.*

---

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 424—425. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 792—793 (Ausz.).

P. Soltsien. Zur Bestimmung des Zinkgehaltes getrockneter Aepfel[1]). — Zur Vermeidung von Verlusten geschieht die Veraschung in einem Platinrohre im Sauerstoffstrom. Das Platinrohr ist 28 cm lang, der Raum für die Aufnahme der Aepfel 15 cm lang und etwas bauschig. Das Rohr ist an beiden Seiten offen; die eine Oeffnung wird zunächst durch Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen, durch die andere Oeffnung führt ein Porcellanrohr bis fast an die Substanz. An letzterem Ende des Platinrohres führt ein seitliches Rohr in ein Kölbchen, in dem sich etwas verdünnte Salpetersäure befindet. Bei der Analyse wird zunächst nur durch das Porcellanrohr Sauerstoff eingeleitet und das Rohr dort, wo die Substanz lagert, schwach geglüht; hat das Glühen begonnen, so entfernt man die Flamme und regulirt den Gasstrom so, dafs die Verbrennung bei dunkler Rothgluth allmählich fortschreitet. Schliefslich leitet man auch durch die bisher verschlossene zweite Oeffnung Sauerstoff ein und erhitzt das Rohr an der bauschigen Stelle stärker, sobald die Entwickelung von Kohlensäure merklich nachläfst. Sodann wird der Inhalt des Kölbchens in eine Platinschale gebracht, gröfstentheils abgedampft, mit Ammoniak übersättigt, zur Trockne gebracht und geglüht. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen; das seitliche Rohr wird mit Salzsäure ausgespült; in diesen Lösungen ist das gesammte etwa vorhanden gewesene Zink enthalten. *Hf.*

E. Jordis[2]) suchte die *Zinkanalyse durch Elektrolyse* in einigen Punkten zu verbessern. Das Verkupfern der Schalen erfolgt schon in zwei Minuten, wenn man eine mit 5 Proc. Salpetersäure versetzte, kalt gesättigte Kupfersulfatlösung benutzt und bei 50 bis 60° C. mit $ND_{100} = 1$ bis 1,5 Amp. verkupfert, oder auch wenn man nach Claasen's Vorschrift eine oxalsaure Lösung des Kupfer-Ammon-Oxalatdoppelsalzes verwendet. Zur Vermeidung der Oxydation der Ränder des Zinkniederschlages verkupfert man 2 bis 3 mm höher, als das Niveau der Zinklösung stehen wird, und verwendet bei der Elektrolyse eine Rührvorrichtung. — Zweckmäfsig elektrolysirt man die neutrale Zinksulfatlösung, welche 0,3 bis 0,5 g Zink in 120 bis 150 ccm enthält, nach Zusatz von 2 g Ammonsulfat, 5 bis 7 g Ammonlactat und einigen Tropfen Milchsäure, unter beständigem Umrühren mit $ND_{100} = 1$ bis 1,5 Amp., giefst nach 40 bis 60 Minuten die Flüssigkeit in eine

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 103—104. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 655—657.

zweite Platinschale mit verkupferter Scheibenanode und elektrolysirt noch 20 bis 30 Minuten lang. Elektrolysirt man bei Siedehitze, so ist die Fällung schon nach 45 Minuten vollständig; Rühren und Umgiefsen in eine andere Schale ist hierbei unnöthig; man mufs jedoch nach ca. 20 bis 25 Minuten mit Ammoniak bis zur nur mehr schwach sauren Reaction abstumpfen. *Wy.*

Nicholson und Avery [1]) arbeiteten über die *elektrolytische Bestimmung von Eisen, Nickel und Zink. Eisen* fällt in Gegenwart von Ammontartrat sowohl aus ammoniakalischer als aus neutraler Lösung kohlehaltig, ebenso aus Lösungen, die Zucker, Alkohol, Glycerin, Acetate, Lactate, Citrate, Succinate oder Benzoate enthalten. Nur aus Formiat- und Oxalatlösungen wird es stets kohlefrei niedergeschlagen, wahrscheinlich weil diese beiden Säuren glatt und vollständig zu Kohlendioxyd zersetzt werden. Am meisten empfiehlt sich die Fällung aus Ammonoxalatlösung, die mit etwas Borax versetzt ist, wodurch die quantitative Abscheidung begünstigt wird. Die Stromstärke beträgt (bei 150 ccm Flüssigkeit) zweckmäfsig 0,06 bis 0,12 Amp. — *Nickel* wird unter ähnlichen Bedingungen stets kohlefrei erhalten. — Für die Bestimmung des *Zinks* lassen sich fast alle bisher vorgeschlagenen Methoden verwenden. Die Ausscheidung des Metalls in schwammigem, leicht zur Oxydation neigendem Zustande kann durch Zusatz von ca. 3 Proc. Ameisensäure und Neutralisation derselben mit ca. 1 Proc. Natriumcarbonat vermieden werden. Die Stromstärke kann zwischen 0,05 und 1 Amp. = 0,044 bis 0,88 ND_{100} variiren; sie beträgt am besten 0,1 bis 0,125 Amp. Die Gegenwart von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe sowie von Eisen, Kobalt und Nickel schliefst die Anwendung dieser Methode aus. *Wy.*

P. A. E. Richards. Zink im Wasser [2]). — Er hat in einem Trinkwasser, welches durch verzinkte Eisenröhren geflossen war, Zink aufgefunden und bestimmt. Letzteres liefs sich durch Zusatz von Schwefelammonium oder Ferrocyankalium zu dem nicht eingeengten Wasser nachweisen. Beim Kochen des Wassers fiel Zinkcarbonat aus. *Brt.*

T. L. Phipson. Zink im Wasser [3]). — Ebenso wie Richards [4]) hat auch Phipson ein Wasser angetroffen, welches nach dem Durchleiten durch verzinkte Eisenröhren zinkhaltig war. Der Gebrauch der letzteren sollte somit für Wasserleitungen verlassen werden. *Brt.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 654—659. — [2]) Chem. News **76**, 293. — [3]) Daselbst, S. 313 (Corresp.). — [4]) Siehe vorstehendes Referat.

L. A. Levat. Contribution à l'étude de l'action du zinc sur les vins rouges [1]). — Aus den Untersuchungen des Verfassers geht hervor, dafs Zink Rothweine in schlechter Weise verändert und sie giftig macht. Das Zink sollte daher streng verboten werden als Metall für Hähne zu Weinfässern, -fudern, -küfen und -bottichen. *Mt.*

F. Zecchini. Einwirkung von in organischen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Zink [2]). — Verfasser hat Lösungen von Chlorwasserstoff in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Aceton und Wasser unter gleichen Bedingungen auf Zink reagiren lassen und hat nach bestimmten Zeiten den Verbrauch an Salzsäure mit $^1/_5$-Normal-KOH gemessen. Das Zink wurde in Form von Cylindern verwendet und dafür gesorgt, dafs bei gleicher Oberfläche und gleichem Gewichte die Berührungsoberfläche bei den einzelnen Versuchen constant war. Die Versuchstemperatur war 20°, die Zeitdauer meist 20 Minuten. Die verschiedenen Alkohole waren vor dem Einleiten der Salzsäure sorgfältig getrocknet. Verfasser hat auch Versuche angestellt, bei denen Aether als Lösungsmittel angewandt wurde und hat sich hierzu eines besonderen Apparates bedient. Hierbei ergab sich, dafs eine ätherische Lösung von Salzsäure stärker wirkt als alle übrigen mit Salzsäure behandelten Lösungsmittel und dafs durch Zusatz von geringen Mengen von Wasser zu der ätherischen HCl-Lösung die Einwirkung wesentlich erhöht wird. Wird Wasser in geringer Menge zu den anderen mit Salzsäure behandelten Lösungsmitteln gefügt, so wird die Angriffsgeschwindigkeit nicht erhöht. Da die Energie der Säure von ihrer gröfseren oder geringeren Ionisirung abhängig sein soll, aus der elektrischen Leitfähigkeit einer ätherischen Salzsäure sich aber ergiebt, dafs die Salzsäure im Aether nicht dissociirt ist, so dürfte eigentlich das Zink von ätherischer Salzsäure nicht angegriffen werden, während der Versuch das Gegentheil beweist. *Tr.*

W. Hampe und C. Schnabel. Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd [3]). — Es wird eine innige Mischung von fein vertheiltem wasserfreiem Zinksulfat und fein vertheilter Kohle auf eine gleichmäfsig und genau geregelte Temperatur von 650° gebracht. Die Reaction erfolgt gemäfs der Gleichung $ZnSO_4 + C = ZnO + SO_2 + CO$. *Tr.*

G. Massol. Chaleur de formation de l'hydrate d'oxyde de zinc [4]). — Berthelot giebt in seiner Mécanique chimique (1, 360)

[1]) Compt. rend. 124, 242—243. — [2]) Gazz. chim. ital. 27, I, 466—473. — [3]) Patentbl. 1897, S. 574; D. R.-P. Nr. 93315. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 1104—1105.

an, dafs die Wasseraufnahme von ZnO zu $Zn(OH)_2$ unter Bindung von 2,8 Cal. erfolgt. Diese Angabe hat ihren Ursprung in Messungen von J. Thomsen:

$$Zn + O = 82640 \text{ cal.}$$
$$Zn + O + H_2O = 85430 \text{ „}$$

Aus diesen Messungen würde sich allerdings für den Uebergang von ZnO in $Zn(OH)_2$ eine Wärmebindung ergeben. Damit steht nun in Widerspruch, dafs sich ZnO_2H_2 erst bei 250° entwässern läfst. Verfasser hat daher ZnO und $Zn(OH)_2$ auf $^1/_4$-Normal-Malonsäure einwirken lassen und erhält die thermischen Daten:

$$C_3H_4O_4 \text{ (}^1/_4\text{-norm.)} + ZnO \text{ (fest)} = + 15{,}37 \text{ Cal.}$$
$$C_3H_4O_4 \text{ (}^1/_4\text{-norm.)} + Zn(OH)_2 \text{ (fest)} = + 11{,}03 \text{ „}$$

Nach Abzug der Schmelzwärme des Wassers = 1,43 Cal. ergiebt sich für $Zn(OH)_2$ ein positiver Wärmewerth:

$$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 + 2{,}89 \text{ Cal.}$$

Die Bildung des Hydrates verläuft demnach ebenfalls exothermisch wie bei den übrigen nahestehenden Metalloxyden. *Mr.*

S. Wojtasiewitsch. Gewinnung von Zinkcarbonat aus Galmei und Galmeiabfällen [1]). — Um zinkarme Galmeiabfälle, die gewöhnlich unter 16 Proc. Zinkcarbonat enthalten, zu verwerthen, wird das fein gepulverte Erz mittelst Dampf und unter Umrühren in hermetisch verschlossenen Kesseln mit soviel wässeriger Ammoniaklösung behandelt, dafs das im Erz enthaltene Zinkcarbonat gelöst wird. Aus der ammoniakalischen Lösung des Zinkcarbonats wird das Ammoniak abdestillirt und in Wasser wieder aufgefangen, während das reine oder angereicherte Zinkcarbonat ausfällt und nun zu Zink verarbeitet werden kann. Der Ammoniakverlust übersteigt bei guter Betriebsleitung kaum 0,2 Proc. des pro Tag verwendeten Ammoniaks. *Tr.*

E. H. Miller und J. A. Mathews. Ueber die Ferrocyanide des Zinks und Mangans [2]). — Wenn man die kalten, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen von Zinkchlorid und Manganchlorid mit Ferrocyankalium versetzt, erhält man Kaliumzink- (bezw. -mangan-) -ferrocyanide. Entgegen Wyrouboff's Angaben enthalten die bei Ueberschufs von Zinkchlorid oder Manganchlorid entstandenen Salze kein Krystallwasser. Bei 100° oder höher getrocknet ziehen sie sehr energisch Wasser an und geben dieses auch bei 150° noch nicht völlig wieder ab. Das Zinksalz hat die Formel $Zn_3K_2(FeCy)_2$. Bei Ueberschufs von Ferrocyankalium ent-

[1]) Chemikerzeit. 21, 1029; Russ. Priv. 286 v. 22. August 1897. — [2]) Chem. Centr. 68, II, 539; Amer. Chem. Soc. J. 19, 547—548.

steht aber $Zn_7K_6(FeCy_6)_5$. Das Mangansalz ist $5Mn_2FeCy_6 . 4K_4FeCy_6$. Bei Ueberschufs von Ferrocyankalium enthält der Niederschlag 16 Fe auf 17 Mn. Aus diesen Resultaten folgert der Verfasser, dafs die bekannte Zinktitration nach der Gleichung: $2K_4FeCy_6 + 3ZnCl_2 = Zn_3K_2(FeCy_6)_2 + 6KCl$ verläuft, und dafs ein Titriren mit überschüssigem Ferrocyankalium und Zurücktitriren mit Permanganat keine richtigen Resultate geben kann. Im Anschlufs an die Arbeit von Stone und Ingen bemerkt Miller, dafs die Salze sich in $ZnK_2FeCy_6 + Zn_2FeCy_6$; $3ZnK_2FeCy_6 + 2Zn_2FeCy_6$; $9MnK_2FeCy_6 + Zn_2FeCy_6$; $15MnK_2FeCy_6 + MnFeCy_6$ zerlegen lassen. Wenn nun die freie Salzsäure aus dem Ferrocyankalium die Ferrocyanwasserstoffsäure frei macht und diese dann normale Salze fällt, so erklärt sich der grofse Einflufs des kleinen Säureüberschusses auf die Zusammensetzung des Niederschlages. *v. Lb.*

Christomanos[1]) schrieb *über den amorphen Greenokit von Laurium.* — In den Minen von *Camariza* und *Mercati* findet sich bernsteingelber, cadmiumhaltiger *Galmei* — $ZnO = 62{,}06$, $CdO = 2{,}70$, $FeO = 0{,}592$, $CaO = 0{,}123$, $MgO = 0{,}219$, $Al_2O_3 = 0{,}020$, $SiO_2 = 0{,}180$, $S = 0{,}190$, $CO_2 = 33{,}895$ oder $ZnCO_3 = 92{,}57$, $CdCO_3 = 2{,}62$, $CdS = 0{,}85$, $ZnO = 2{,}07$, $FeCO_3 = 0{,}81$, $F_2O_3 = 0{,}08$, $CaCO_3 = 0{,}22$, $MgCO_3 = 0{,}46$, $Al_2O_3 = 0{,}02$, $SiO_2 = 0{,}18$ —, auf dessen Oberfläche, in dessen Sprüngen und Höhlungen ein schön *orange*farbenes, amorphes Pulver sich vorfindet, das nichts anderes ist als *Greenokit* — $Cd = 77{,}22$, $S = 22{,}47$, Zn = Spur, CO_2 = Spur; specifisches Gewicht = 4,77, Härte 3 bis 4. *Sm.*

Victor Gordon. Ueber die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen des Cadmiums in wässerigen Lösungen von der Temperatur[2]). — Wärmemessungen an galvanischen Elementen mit Cadmium, sowie Folgerungen aus der Nernst'schen Theorie elektromotorischer Kräfte hatten den Gedanken nahe gelegt, dafs in Cadmiumsulfatlösung die Zahl der Cadmiumionen mit Steigen der Temperatur abnehmen müsse. Da die Ursache hierzu wahrscheinlich in den vorhandenen Complexionen lag, so war zu erwarten, dafs die Aenderung in einer Aenderung der Ueberführungszahl des Cadmiums zum Ausdruck komme. Die Versuche wurden mit einem von Hopfgartner angegebenen Apparat ausgeführt und zeigten, dafs die Ueberführungszahl von der Temperatur so gut wie unabhängig war. Die bei den Cadmiumsalzen vorliegenden

[1]) Compt. rend. [1] 123, 62. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 469—482.

Verhältnisse scheinen sehr complicirte zu sein und bedürfen noch durchaus weiterer Aufklärung. *Bs.*

D. L. Wallace und Edgar F. Smith[1]) stellten fest, dafs *die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums* entgegen den Angaben von Heidenreich auch in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden kann, und dafs das Metall sich auch in Gegenwart von freier Salpetersäure quantitativ von Kupfer trennen läfst. Bei Anwendung des Acetats wird die ca. 0,45 Proc. Metall enthaltende, auf 50° erwärmte neutrale Acetatlösung bei 3,5 Volt mit einem Strome von 0,02 Amp. bei 37 qcm Kathodenfläche elektrolysirt; zweckmäfsig setzt man, nachdem der Strom einige Zeit durchgegangen ist, dem Elektrolyten 1 g Ammonacetat zu. — In Gegenwart von Schwefelsäure wird die ebenfalls circa 0,4 Proc. Metall enthaltende, auf 50° erwärmte, schwach saure Lösung bei 2,5 Volt mit einem Strome von 0,08 Amp. auf 37 qcm Kathodenfläche elektrolysirt. — Zum Nachweis der quantitativen Trennung des Cadmiums von Kupfer in Gegenwart von Salpetersäure wurde eine ca. 0,1 Proc. Kupfer als Sulfat, und ca. 0,1 Proc. Cadmium als Nitrat enthaltende, schwach salpetersaure, auf 50° erwärmte Lösung bei 2,5 Volt mit einem Strome von $ND_{100} = 0,1$ Amp. elektrolysirt, wobei das Kupfer vollständig ausfiel, ohne eine Spur von Cadmium zu enthalten. *Wy.*

S. Avery und Benton Dales[2]) prüften die Methoden der *elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums.* Bei Anwendung von Bioxalat- und von essigsauren Lösungen konnten sie keine gleichmäfsigen Resultate erhalten; die Zerlegung cyankalischer Lösungen erfordert verhältnifsmäfsig starke Ströme; aufserdem lassen sich dabei die letzten Theile des Metalls nur sehr schwierig niederschlagen. Sehr leicht und genau ist die Fällung aus ameisensaurer Lösung. Man fügt zu der nur 0,1 g Metall enthaltenden Lösung 6 ccm Säure vom spec. Gew. 1,2, stumpft mit Kaliumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction ab, setzt noch 1 ccm Säure zu und elektrolysirt die auf 150 ccm verdünnte Lösung mit 0,15 bis 0,2 Amp. bei höchstens 3,4 Volt. In 24 Stunden ist das Metall quantitativ in gutem, nicht zur Oxydation neigendem Zustande gefällt *Wy.*

F. Canzoneri. Ueber einige Verbindungen des Cadmiums[3]). — Verfasser versuchte ein dem Quecksilberchlorür entsprechendes Cadmiumchlorür darzustellen, indem er hierbei die grofse Analogie der beiden Elemente, Quecksilber und Cadmium, zu Grunde legte.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 870—873. — [2]) Daselbst, S. 379—382. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 486—492.

Als Verfasser zu diesem Zwecke äquivalente Mengen von Cadmiumchlorid und Cadmium erhitzte, erhielt er neben viel Chlorcadmium eine kleine Menge eines bleigrauen Pulvers ohne krystallinische Beschaffenheit und unlöslich in Wasser, das aber bei längerer Einwirkung von Wasser in Chlorcadmium und Cadmium zerlegt wird. Die Zusammensetzung dieses bleigrauen Pulvers wechselt, sobald verschiedene Temperaturen bei seiner Darstellung oder wechselnde Mengen der Ausgangsmaterialien angewandt wurden. Wird Cadmiumchlorid im Ueberschufs verwendet, so scheint ein Oxychlorid von der Formel $CdCl_2 + 2CdO$ zu entstehen. Ist Cadmium im Gegensatz zum Chlorid im Ueberschufs bei höherer Temperatur angewandt, so resultirt ein neben dem Oxychlorid freies Cadmium enthaltendes Product. Verfasser hat ferner noch während mehrerer Tage einen Cadmiumstreifen auf eine concentrirte Lösung von Cadmiumchlorid bei Sonnenlicht einwirken lassen. Der Theil des der Luft ausgesetzten Cadmiums bezog sich mit einem weifsen Pulver, unlöslich in Wasser und Chlor enthaltend. Verfasser vermuthet hierin das von A. de Schulten beschriebene Oxychlorid, $Cd.OH.Cl$. *Tr.*

Tassilly[1]. *Basische Cadmiumsalze* stellte Tassilly dar, indem er concentrirte Lösungen von Cadmiumbromid bezw. -jodid bei Anwesenheit von Cadmiumoxyd im Rohr auf 200° erhitzte. Das *Cadmiumoxyjodid* entspricht der Formel: $CdJ_2.CdO + 3H_2O$, bildet kleine Krystalle, ist doppelbrechend und wird von Wasser wenig angegriffen. Das *Cadmiumoxybromid* bildet sehr kleine Krystalle von der Formel: $CdBr_2CdO + 3H_2O$ und wirkt auf polarisirtes Licht. Die Ausbeute bei beiden Salzen ist sehr schwach. Im Anschlufs an die Versuche von Habermann (JB. f. 1884, S. 319) hat Verfasser die Einwirkung von Ammoniak auf Cadmiumbromid sowie -jodid studirt. Concentrirtes Ammoniak erzeugte in Cadmiumchlorid- und -bromidlösung ($^1/_5$) und in Cadmiumjodidlösung ($^1/_7$) gleichzeitig ein basisches Salz und ein Ammoniaksalz, deren Trennung schwierig ist. Wählt man verdünntere Salzlösungen ($^1/_{10}$) und giebt verdünntes Ammoniak hinzu, so resultirt erst eine Fällung von basischem Salz ($CdCl_2CdO + H_2O$; $CdBr_2.CdO + 2H_2O$; $CdJ_2, CdO + H_2O$) und nach dem Decantiren entstehen aus der Mutterlauge Krystalle des Ammonsalzes. Die so erhaltenen Ammonsalze entsprechen den Formeln: $CdCl_2.2NH_3$, $CdBr_2.2NH_3$, $CdJ_2.2NH_3$. Die durch Fällung erhaltenen basischen Salze werden von Wasser zersetzt. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **124**, 1022—1024; Bull. soc. chim. [3] **17**, 588—590.

Blei.

Fry David Dona. Perfectionnement dans l'extraction du plomb uni à l'argent, à l'or ou à d'autres métaux de la galène ou sulfure de plomb et de zinc ainsi que des mattes et matières réfactaires [1]). — Die gepulverten calcinirten Erze werden mit einem aus 2 Thln. Natriumsulfat und 1 Thle. Eisenoxyd bestehenden Flufsmittel verschmolzen, wobei das Zink in die sich bildende leicht flüssige Schlacke übergeführt wird. *L. H.*

A. J. Boult. Lead and Lead-zink ores, impts. in the method of decomposing [2]). — Das Patent giebt eine Methode an, Blei und Zink aus ihren Sulfiden durch Zusatz von Kalk- oder Magnesiumchlorid und Salzsäure zu gewinnen. *Hz.*

T. Huntington and F. Heberlein. Sulphide ores of lead, impts. in the treatment of, preparatory to smelting the same, and incidentally to obtaining sulphurous acid [3]). — Durch geeignete Röstung eines Gemisches von Bleiglanz und Kalk wird schweflige Säure, die aufgefangen werden kann, und Bleisulfat gebildet. Das letztere wirkt mit noch unzersetztem Bleisulfid bei Gegenwart von Luft nach folgender Gleichung ein: $PbS + PbSO_4 + O_2 = 2PbO + 2SO_2$. *Hz.*

B. Mohr. Sulphide ores, treatment of, for the separation of zink from the lead and other metals [4]). — Das gepulverte Erz wird mit saurem Kalium- oder Natriumsulfat geschmolzen, in heifsem Wasser gelöst und, wenn nöthig, noch etwas Schwefelsäure hinzugefügt. Aus dieser Lösung wird das Zink elektrolytisch gefällt und die Flüssigkeit so weit eingedampft, dafs sie zum Schmelzen neuer Erzmengen benutzt werden kann. Das Blei, Silber und die anderen Metalle bleiben unlöslich zurück und werden nach bekannten Methoden behandelt. *Hz.*

Ludwig Kloz. Das Verschmelzen von Zink-Bleisulfiden [5]). — Zur Verarbeitung dieser Erze sind viele Verfahren angegeben worden, die aber sämmtlich nicht leistungsfähig sind. Als einfachster Weg wird nun vorgeschlagen, das Zink in die Schlacke zu treiben und so zu entfernen, wie es beim modernen Bleischmelzprocefs üblich ist. Gute Schlacken mit viel Zink haben wenig Kieselsäure und viel Eisen. Steigt der Kieselsäuregehalt

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 252344; Monit. scientif. [4] 10, 148. — [2]) Engl. Pat. Nr. 4179; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 617. — [3]) Engl. Pat. Nr. 8064; Chem. Soc. Ind. J. 16, 543. — [4]) Engl. Pat. Nr. 13169; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 741. — [5]) Eng. and Min. J. 63, 358; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 125.

und sinkt die Eisenmenge, so trennen sich Stein und Eisen nur unvollkommen; doch können Flammenofenschlacken selbst einen Procentsatz von 20 bis 25 Proc. Zink vertragen, da im Flammenofen die ganze Masse ruhig steht und die Trennung von Stein und Schlacke vollständiger wird. Es ist jetzt möglich, eine hoch zinkhaltige Schlacke direct vom Hochofen herzustellen und sowohl das Blei als auch den gröfsten Theil des Zinks preiswerth zu gewinnen. *Hz.*

Th. Threlfall. Die elektrolytische Behandlung sulfidischer Erze nach dem Verfahren von Ashcroft[1]). — Der Verfasser beschreibt ein Verfahren, nach welchem Erze aus den australischen Minen von Brocken Hill — mit etwa 30 Proc. Blei, 30 Proc. Zink und 25 Unzen Silber pro Tonne — verarbeitet werden sollen. Das feingemahlene und bei niedriger Temperatur geröstete Erz wird zunächst mit einer Eisenchloridlösung (enthaltend 10 g Eisen und 1 Aeq. Natriumsulfat im Liter) ausgelaugt, wobei Eisenhydroxyd niedergeschlagen, Zink gelöst wird. Die Lösung, die noch etwas Eisen, Mangan und Spuren von Silber gelöst enthält, wird mit etwas Chlorkalk oxydirt, zur Fällung des gelösten Eisens mit Zinkoxyd versetzt, und passirt dann die Filterpressen. Der Prefskuchen wird sammt dem ausgelaugten Erz auf Silber und Blei verarbeitet, die Lösung zur Entfernung sämmtlicher Verunreinigungen (aufser Aluminium und Mangan) mit Zinkstaub behandelt, nochmals filtrirt und dann elektrolysirt. Die Stromdichte bei der Elektrolyse beträgt 5 Amp. pro Quadratzoll, der Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt. Die Zinklösung fliefst zunächst über dünne Zinkkathoden, geht dann über Eisenanoden, wo sie die zwei Drittel des ausgeschiedenen Zinks äquivalente Menge Eisen, und schliefslich über Kohlenanoden, wo sie die ein Drittel des ausgeschiedenen Zinks äquivalente Menge Chlor aufnimmt. Die resultirende Eisenchloridlösung, die noch ein Drittel der ursprünglichen Zinkmenge enthält, geht zur Auslaugerei zurück. Die Elektrolyse findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die Bildung von Aluminium wird durch Reguliren des Stromes und rasche Circulation der Lauge verhindert. Der Zinkniederschlag ist glänzend, hart und rein. *Br.*

Richard K. Meade. Die Bestimmung von Blei in Bleierzen[2]). — Bei reichen Erzen verwendet man 1 g, bei armen mehr Substanz und erhitzt die abgewogene Substanz in einer Platinschale, die mit einem Uhrglase bedeckt ist, mit 40 bis 50 ccm einer

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 189—196. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 374—377.

Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure (1,84) und 3 Thln. Salpetersäure (1,42) so lange auf dem Wasser- oder Sandbade, bis die Reaction beendet ist. Alsdann entfernt man das Uhrglas, fügt 15 ccm Flufssäure zu und verdampft, bis weifse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man dann auf 100 ccm mit Wasser, digerirt, bis die Salze in Lösung gegangen sind, filtrirt, wäscht erst mit 2 proc. Schwefelsäure, dann schliefslich mit Alkohol nach. Das Bleisulfat wird dann getrocknet und in der üblichen Weise bestimmt. Enthält die zu prüfende Bleiprobe Calcium nur in geringer Menge, so kann es durch vorherige Behandlung mit Salzsäure beseitigt werden. *Tr.*

A. Kollrepp. Ueber Bleispuren in Rohzuckern und Füllmassen und deren quantitative Bestimmung[1]). — Da bei sehr geringen Mengen von Blei in Zuckerlösungen das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelblei colloidal auftritt und sich somit nicht filtriren läfst, so schüttelt Verfasser eine derartige mit Schwefelwasserstoff behandelte Zuckerlösung mit einem Gemisch von zerfasertem Papier und suspendirtem Thonerdehydratbrei. Vortheilhaft läfst sich auch Eiweifs verwenden, das man nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zusetzt und dann damit aufkocht. Alkalische Zuckerlösungen müssen vorher mit Essigsäure neutralisirt werden. Entsteht nach obiger Behandlung ein Niederschlag, so wäscht man denselben mit H_2S-haltigem Wasser nach, trocknet und verascht ihn. Die Asche wird dann mit Wasser befeuchtet, mit etwas Soda schwach geglüht und bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen. Dann verascht man Rückstand mit Filter, behandelt eine halbe Stunde lang mit siedender concentrirter Salpetersäure und filtrirt. Das Filtrat wird dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser gelöst, filtrirt und das Blei im Filtrat mit Schwefelwasserstoff erkannt. Alle Rohzucker- und Raffineriefüllmassen zeigten Bleispuren und zwar 0,45 bis 3,7 mg pro 1 kg Zucker. Dünnsäfte, nach dem Wohl'schen Melasseentzuckerungsverfahren mittelst Bleioxyd erhalten, lieferten nach Behandlung mit Kalk und Kohlensäure in Bezug auf Bleigehalt vollkommen normalen Saft. Dicksäfte, zweimal mit Kalk und Kohlensäure behandelt, enthielten 0,25 bis 0,4 mg auf 1 kg Zucker. *Tr.*

J. H. Wainwright. Mafsanalytische Bestimmung des Bleies[2]). — Von den mafsanalytischen Methoden der Bleibestimmung ist

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **38**, 126—128; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 1160. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **19**, 389—393.

das Verfahren von Crookes am brauchbarsten. Dasselbe besteht darin, dafs man einen Ueberschufs von Natriumacetat zu einer neutralen Lösung eines Bleisalzes oder der durch Ammoniak oder Natriumcarbonat genau neutralisirten salpetersauren Lösung eines Bleisalzes giebt und mit einer Kaliumbichromatlösung (von der 1 ccm 0,0207 g Blei entspricht) titrirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit zu einem Tropfen Silbernitratlösung auf einer Porcellanplatte die Rothfärbung von Silberchromat zeigt. Verfasser fand, dafs es nach den Angaben von Crookes schwer ist, hinreichend genaue Resultate zu erzielen, während die Methode in geringer Abänderung für die meisten Zwecke hinreichend genaue Resultate giebt. Man verfährt z. B. bei der Untersuchung von Bleiglätte folgendermafsen: 1,0 bis 1,25 g Substanz werden in 10 bis 15 ccm Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,20) gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und darauf mit einem beträchtlichen Ueberschufs von Essigsäure angesäuert. Zur kochenden Flüssigkeit wird annähernd so viel titrirte Kaliumbichromatlösung aus der Bürette hinzugesetzt, als zur Ausfällung des Bleies erforderlich ist. Man kocht alsdann die Flüssigkeit so lange, bis der anfangs hellgelbe Bleichromatniederschlag orangefarbig geworden ist, und setzt dann tropfenweise, indem man jedesmal die Flüssigkeit umrührt, den Niederschlag absetzen läfst und einen Tropfen der überstehenden klaren Lösung mit Silbernitrat auf einer Porcellanplatte prüft, so lange Bichromatlösung hinzu, bis der letzte Tropfen mit Silbernitrat eine Rothfärbung giebt. Um gute Resultate nach dieser Methode zu erhalten, mufs man auf Folgendes besonders achten: 1. Die Bleilösung mufs vor der Titration möglichst concentrirt sein. 2. Sie mufs frei von anderen Metallen, namentlich von solchen sein, die in niederen Oxydationsstufen existiren und daher durch Bichromat oxydirt werden können. Antimon und Zinn müssen z. B. durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydirt und abfiltrirt werden. Wismuth, welches durch Bichromat ebenso gefällt wird wie Blei, darf nicht in der Lösung vorhanden sein. Geringe Mengen Silber können aus der Lösung vorher durch einige Tropfen Salzsäure oder Chlornatrium entfernt werden. In diesem Falle mufs man etwas mehr Silbernitratlösung bei der Tüpfelung verwenden. 3. Die Titration mufs stets in einer nahezu siedenden Lösung erfolgen. 4. Die Kaliumbichromatlösung darf weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein. Man wählt den Gehalt an Kalibichromat so, dafs 1 ccm der Lösung 0,01 g Blei entspricht. Die Lösung wird mit reinem Blei oder mit Bleiweifs eingestellt; in letzterem Falle be-

stimmt man das Blei im Bleiweifs gleichzeitig gewichtsanalytisch als $PbSO_4$. 5. Die Silbernitratlösung mufs wenigstens 2- bis 3 proc. sein. Die Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung des Bleies in Bleiweifs, Mennige, Bleiglätte, bleicarbonathaltigen Erzen. Bleiweifs kann direct in Essigsäure gelöst werden. Mennige löst man in kochender Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,20) und giebt tropfenweise Oxalsäurelösung hinzu, bis das gebildete Oxyd vollständig gelöst ist. Die mitgetheilten Analysen zeigen befriedigende Uebereinstimmung mit den gewichtsanalytischen Bestimmungen. *Bm.*

Baum u. Seeliger. Ausscheiden von Blei durch Milch und Schädlichkeit von solcher Milch [1]). — Dem thierischen Körper in kleinen Gaben einverleibtes Blei läfst sich schon zwei bis drei Tage nach der Verabreichung in der Milch chemisch nachweisen. Bei den höchsten normalen Tagesdosen beträgt die in der Milch sich vorfindende Menge Blei ca. 0,0009 bis 0,002 Proc. Milch von Thieren, die chronisch, sei es zufällig oder medicamentös, Blei aufnehmen, kann ohne Nachtheil verwendet werden. Eine tägliche Dosis von ca. 1 g etwa 14 Tage lang einer Ziege verabreicht, veranlafst den Tod derselben, während eine Kuh längere Zeit Dosen von 10 bis 15 g Bleiacetat pro Tag ohne Störungen im Allgemeinbefinden aufnehmen konnte. Diese Versuche ergaben im Allgemeinen dieselben Resultate, wie sie früher schon von Ellenberger und Hofmeister erhalten wurden. Die Ziege scheidet viel weniger Blei mit dem Kothe aus (0,0095 Proc.) als die Kuh (0,024 Proc.). *Tr.*

Henri C. Jenkins and Ernest A. Smith. The reactions between lead and the oxides of sulphur [2]). — Hannay hatte behauptet, dafs die Einwirkung von Bleisulfid auf Bleisulfat nicht nach der Gleichung $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ verläuft, und dafs nur die Hälfte des Bleies als Metall gewonnen wird, wenn man Luft über erhitzten Bleiglanz leitet; die andere Hälfte des Bleies sollte in Form einer flüchtigen Verbindung PbS_2O_2 entweichen. Da aber das Verhältnifs des gewonnenen zum entweichenden Blei kein constantes ist, so ist auch kein Grund für die Annahme der hypothetischen Verbindung PbS_2O_2 vorhanden. Bei der Erhitzung von Blei mit Schwefeldioxyd treten folgende Reactionen ein:

$$Pb + 3SO_2 = PbS + 2SO_3,$$
$$Pb + 2SO_3 = PbSO_4 + SO_2.$$

[1]) Arch. wiss. u. prakt. Thierheilk. 1895, Nr. 4 u. 5; Milchzeit. 25, 87; Ref.: Chem. Centr. 67, 1, 825. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 666—675.

Die Grundgleichungen für die Metallurgie des Bleies sind die von Percy angegebenen:

$$Pb + PbSO_4 = 2PbO + SO_2,$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2,$$
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

Die Abweichungen, die im Speciellen von den Percy'schen Gleichungen auftreten, werden durch Umkehrung einzelner Reactionen und durch die Verflüchtigung des Bleiglanzes erklärt. *Hz.*

H. Endemann. Solubility of lead in ammonia [1]). — Abweichende Analysenresultate veranlafsten den Verfasser, das Verhalten von *Ammoniaklösung* gegen Blei zu untersuchen. Taucht man in Ammoniak ein Stück Blei, so oxydirt sich dieses unter Bildung eines Niederschlages von Bleihydroxyd, während Blei nach dem Verfasser als Suboxyd (?) in Lösung geht. Eine concentrirte Ammoniaklösung hatte in drei Tagen 0,0139 Proc. Blei aufgenommen. Aehnlich verhält sich Blei gegen Kalkwasser. *v. Lb.*

J. Walter [2]) empfahl ein *Verfahren, um Blei von chemischen Agentien leichter angreifbar zu machen für die Herstellung von Bleiweifs, für elektrische Accumulatoren u. s. w.* Er benutzt an Stelle des reinen Bleies Legirungen desselben mit leicht oxydirbaren Metallen, z. B. denen der Alkalien oder Erdalkalien, und verwendet diese Legirungen zur Herstellung von Accumulatorplatten oder in Form von dünnen Platten, Schnitzeln, Streifen, Draht oder Schrot zur Bleiweifsfabrikation. In beiden Fällen oxydiren sich die neben dem Blei in den Legirungen enthaltenen Metalle sehr rasch und lassen das Blei als fein poröse, schwammartige, zusammenhängende Masse zurück, wodurch die Formirung bezw. die Umwandlung in Bleiweifs wegen der bedeutenden Vergröfserung der Angriffsfläche natürlich beträchtlich erleichtert wird. *Wy.*

Verbesserungen in der Herstellung von Bleichlorid für Secundärbatterien und andere Zwecke [3]). — Bleioxyd wird in einem geeigneten Kessel, der mit einem Dampfmantel umgeben ist, mit verdünnter Salzsäure behandelt und nach der Sättigung der heifsen Lösung in eine Reihe von Kühlern gelassen, wo ungefähr drei Viertel des Bleichlorids auskrystallisiren. Die Flüssigkeit wird durch eine Pumpe in den ersten Kessel zurückgehoben und kann hier von Neuem benutzt werden, nachdem sie einen Zusatz von frischer Säure erhalten hat. Sobald das Flüssigkeitsvolumen

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 890—893. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 449—450. — [3]) Engl. Pat. Nr. 8914; Ref.: Chem. Ind. 20, 139.

eine gewisse Grenze erreicht hat, wird das in der Mutterlauge vorhandene Blei durch Kalk oder Natron gefällt; das so niedergeschlagene Bleioxyd wird wieder zur Darstellung von Bleichlorid benutzt. *Hz.*

H. Fonzes-Diacon. Sels haloïdes-doubles de plomb et d'ammonium[1]). — Ueber Verbindungen von Metallhaloidsalzen mit Alkalihaloidsalzen ist von verschiedener Seite bereits gearbeitet worden, besonders von Remsen[2]), der nach Prüfung von mehr als 400 Doppelsalzen folgendes Gesetz aussprach: Wenn das Haloidsalz eines Metalles sich mit einem Haloidsalz eines Alkalimetalles verbindet und ein Doppelsalz bildet, so ist die Zahl der Moleküle des Alkalisalzes, die sich mit einem Molekül eines anderen Haloidsalzes verbindet, niemals gröſser, sondern gewöhnlich kleiner als die Zahl der Halogenatome, die das letztere Salz enthält. Dieses Gesetz bestätigt sich auch in den vom Verfasser beschriebenen Doppelsalzen: $NH_4Cl . 2 PbCl_2$, $2 NH_4Cl . PbCl_2$, $NH_4Br . 2 PbCl_2$, $NH_4Cl . PbJ_2 . 2 H_2O$, $2 NH_4Br . PbCl_2 . 4 H_2O$, $2 PbBr_2 . NH_4Cl$, $2 NH_4Br . PbBr_2$, $2 PbBr_2 . NH_4Br$, $PbJ_2 . NH_4Br . 2 H_2O$, $2 PbJ_2 . NH_4Br$, $3 PbJ_2 . 4 NH_4J . 6 H_2O$. Mit Fluorammonium wurden keine neuen Verbindungen erhalten, da das Fluorammonium sehr leicht zersetzlich ist. Ueber die respective Stellung der Halogenatome in den Doppelsalzen ist nichts Sicheres zu sagen, daher ist es am besten, nicht die vorher gewählte Doppelsalzform, sondern eine Formel zu schreiben, wo die Halogene neben einander gruppirt werden, also z. B. anstatt $2 PbJ_2 . NH_4Br$ die Zusammensetzung $Pb_2(J_4Br)NH_4$. Zum Schluſs werden die Formeln der verschiedenen Doppelsalze auf einige Typen zurückgeführt. *Hz.*

Charles H. Herty and T. R. Boggs. A study of the mixed halides and halo-thiocyanates of lead[3]). — $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bilden in allen Verhältnissen isomorphe Mischungen. $PbCl_2$ und PbJ_2 bilden Mischkrystalle, in denen $PbCl_2$ immer überwiegt. $PbCl_2$ bildet mit $Pb(CNS)_2$ eine wahre chemische Verbindung. $PbBr_2$ und PbJ_2 bilden Mischkrystalle, in denen stets $PbBr_2$ vorherrscht. $PbBr_2$ bildet mit $Pb(CNS)_2$ eine wahre chemische Verbindung. PbJ_2 bildet mit $Pb(CNS)_2$ weder Mischkrystalle, noch eine chemische Verbindung. *Hz.*

A. Mosnier. Sur quelques combinaisons de l'iodure de Plomb avec d'autres iodures métalliques ou organiques[4]). — Es werden die Eigenschaften und Bildungsweisen folgender Doppel-

[1]) Bull. soc. chim. 17, 346—356. — [2]) JB. f. 1889, S. 185; f. 1892, S. 525. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 820—824. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 12, 374—426.

jodide des Bleies beschrieben: $3PbJ_2.4NH_4J$, $3PbJ_2.4NH_4J.6H_2O$, $3PbJ_2.4N(CH_3)_4J$, $3PbJ_2.4N(C_2H_5)_4J$, $3PbJ_2.4NC_6H_5H_3J$, $2NaJ.PbJ_2$, $2NaJ.PbJ_2.4H_2O$, $2NaJ.PbJ_2.6H_2O$, $2LiJ.PbJ_2$, $2LiJ.PbJ_2.4H_2O$, $2RbJ.PbJ_2$, $2RbJ.PbJ_2.4H_2O$, $2PbJ_2.BaJ_2$, $2PbJ_2.BaJ_2.7H_2O$, $2PbJ_2SrJ_2$, $2PbJ_2.SrJ_2.7H_2O$, $2PbJ_2.CaJ_2$, $2PbJ_2.CaJ_2.7H_2O$, $PbJ_2.2MgJ_2$, $PbJ_2.2ZnJ_2$, $PbJ_2.2CdJ_2$, $PbJ_2.2FeJ_2$, $PbJ_2.2FeJ_2.3H_2O$, $PbJ_2.2MnJ_2$, $PbJ_2.2MnJ_2.3H_2O$, $PbJ_2.CrJ_2$, $PbJ_2.2CrJ_2.3H_2O$, $PbJ_2.2NiJ_2$, $PbJ_2.2NiJ_2.3H_2O$, $PbJ_2.2CoJ_2$, $PbJ_2.2CoJ_2.3H_2O$, $Al_2J_6.3PbJ_2$, $Al_2J_6.3PbJ_2.10H_2O$, $Gl_2J_6.3PbJ_2$, $Gl_2J_6.3PbJ_2.10H_2O$, $SnJ_2.PbJ_2$, $SnJ_2.PbJ_2.8H_2O$, $3PbJ_2.SbJ_3$, $3PbJ_2.SbJ_3.12H_2O$, $3PbJ_2.BiJ_3$, $3PbJ_2.BiJ_3.12H_2O$, $3PbJ_2.PJ_3$, $3PbJ_2.PJ_3.12H_2O$, $3PbJ_2.AsJ_3$, $3PbJ_2.AsJ_3.12H_2O$. Mit Thallium und Baryum konnten analoge Doppeljodide nicht erhalten werden. *Hz.*

Benfield. Procédé perfectionnée pour faire l'oxyde de plomb [1]). — Granulirtes Blei wird mit Wasser in einem passenden Gefäfse geschüttelt und gleichzeitig Luft eingeleitet. Hierdurch oxydirt sich ein Theil des Bleies, der dann von der noch nicht oxydirten Menge getrennt wird. Um auch diesen Antheil zu oxydiren, wird die Operation nochmals wiederholt, indem zugleich ein oxydirendes Gas eingeleitet wird. *Hz.*

J. Gaudin. Die Anwesenheit von Mennige in Bleiglätte [2]). — Verfasser erkannte die Anwesenheit von Mennige in der Bleiglätte, als er bei der Darstellung von Bleiessig einen roth gefärbten Rückstand behielt. Als dasselbe Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde, hinterliefs es Bleisuperoxyd. Verfasser hat durch Lösen der Bleiglätte in Salpetersäure und Sammeln des ungelöst bleibenden Bleisuperoxyds auf einem tarirten Filter die Menge der Mennige bestimmt. Durch Multiplication des gefundenen PbO_2 mit 2,87 erhält man die Menge von Mennige. *Tr.*

Durand Woodmann. Variations in the composition of red lead [3]). — Der Verfasser hat in verschiedenen Proben von Mennige einen hohen Gehalt an überschüssigem Bleioxyd gefunden, der 8 bis 59 Proc. der Gesammtsubstanz betrug. Es wird dies auf eine zu kurze Röstdauer geschoben. Als zweckmäfsige Aufstellung einer Analyse von Mennige wird gefordert: die Angabe des Peroxyds PbO_2, der daraus berechneten Menge Mennige, des überschüssigen Oxyds (PbO) und der Unreinheiten. *Hz.*

---

[1]) Franz. Pat. Nr. 252903; Ref.: Monit. scientif. [4] 11, 48. — [2]) Arch. med. d'Angers: J. Pharm. Chim. [6] 6, 28; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 427. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 339—341.

H. Le Chatelier. Sur la dissociation du minium[1]. — Der Verfasser hat die Dissociation der Mennige bestimmt und giebt auf Grund seiner Untersuchungen als beste Oxydationstemperatur, bei der Mennige sich bildet, 500° an. Bezüglich der theoretischen Folgerungen mufs auf das Original verwiesen werden. *Hz.*

H. N. Warren. The method for the manufacture of peroxide of lead[2]. — Der Verfasser oxydirt durch einen elektrischen Strom schwammiges Blei, welches er dadurch erhalten hat, dafs er Bleisulfat oder Bleioxyd in verdünnte Schwefelsäure getaucht leitend mit Eisen verbindet, zu Bleisuperoxyd. *v. Lb.*

Franz Peters. Einige Producte, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen[3]. — Theils um ältere Arbeiten von Berzelius, Chevreul, Péligot und Bromeis zu prüfen, theils um neue Verbindungen darzustellen, hat der Verfasser eine systematische Prüfung der Einwirkung von Blei auf Bleinitrat vorgenommen. Zu dem Zweck hat er kochende Bleinitratlösung mit wachsenden Mengen blanken Bleischnitzeln behandelt, beginnend mit 1 Pb auf $7\,Pb(NO_3)_2$ bis zu 9 Pb auf $4\,Pb(NO_3)_2$ (wobei etwas Blei ungelöst zurückblieb) und dabei zuerst ein basisches Salz, $Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2$, bei gröfseren Mengen Blei andere, welche auch Bleinitrat, endlich sogar solche, die Bleioxyd enthielten, gewonnen. Aehnliche stark basische Salze wurden durch Behandeln von einer Lösung, die Bleinitrat und Kaliumnitrat enthielt, und Lösungen verschiedener nach der ersten Methode gewonnenen Salze mit Bleioxyd erhalten. Auch bei der Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung erhielt der Verfasser zunächst das basische Salz $Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2$ bei wachsenden Mengen Kaliumnitrit, ferner Bleinitrit enthaltende basische Salze, niemals enthielten dieselben aber Kalium. Da die Krystallformen aller dieser Salze einander sehr ähnlich sind, so nimmt Verfasser an, dafs es sich in der Hauptsache um isomorphe Mischungen verschiedener einfacher Salze handelt und zwar der Reihe nach: 1. $Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2$, 2. $Pb(NO_3)_2 + 2\,Pb(OH)_2$ (oder 2 PbO), 3. $Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2 + 2\,PbO$, 4. $Pb(NO_3)_2 + Pb(NO_2)_2 + 2\,Pb(OH)_2$, 5. $Pb(NO_3)_2 + Pb(NO_2)_2 + 2\,Pb(OH)_2 + 2\,PbO$, 6. $Pb(NO_2)_2 + Pb(OH)_2$, 7. $Pb(NO_2)_2 + 2\,PbO$, 8. $Pb(NO_2)_2 + Pb(OH)_2 + 2\,PbO$. Endlich stellt der Verfasser noch Gleichungen für die Bildung solcher complexer Salze auf, die aber keinen rechten Werth haben (auch nach Ansicht des

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 17, 791—792. — [2] Chem. News 74, 144—145. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 11, 116—159.

Verfassers), da es sich eben meist um isomorphe Mischungen handelt. *Ltm.*

Gasselin. Perfectionnement dans la production d'un substitut de la Céruse et d'autres sels oxygénés de plomb, obtenu du sulfate et du chlorure de plomb[1]. — Um das Oxychlorid oder Oxysulfat des Bleies darzustellen, mischt man Bleichlorid oder -sulfat mit der Hälfte der äquivalenten Menge Magnesia und fügt allmählich Wasser zu:

$$2PbSO_4 + MgO = PbSO_4PbO + MgSO_4,$$
$$2PbCl_2 + MgO = PbCl_2PbO + MgCl_2.$$

Andere Salze entstehen nach folgenden Gleichungen:

$$2PbSO_4 + MgO + 4NaCl = PbOPbCl_2 + 2Na_2SO_4 + MgCl_2,$$
$$2PbSO_4 + 3NaOH + NaHCO_3 = PbCO_3.Pb(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + H_2O,$$
$$4PbSO_4 + 3MgO + 4Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O = 2(PbCrO_4)Pb(OH)_2 + 3MgSO_4 + Na_2SO_4,$$
$$3PbSO_4 + 2NaOH + 2NaCl + Na_2CO_3 = 3Na_2SO_4 + PbCO_3 . PbCl_2 . Pb(OH)_2,$$
$$4PbSO_4 + 2NaOH + 2NaCl + 2Na_2CO_3 = Pb(OH)_2 . PbCl_2 . 2PbCO_3 + \cdots$$

Man kann das Oxychlorocarbonat auch darstellen, indem man zu Bleichlorid eine Menge Alkalicarbonat setzt, die nicht genügend ist, um das ganze Chlorid zu zersetzen. *Hz.*

O. J. Steinhardt und J. L. F. Vogel. Darstellung von basischem Bleicarbonat und Gewinnung gewisser Nebenproducte[2]. — Rohes Muldenblei wird oxydirt und in Salpetersäure gelöst. Durch fein vertheiltes Blei werden aus dieser Lösung alle metallischen Verunreinigungen gefällt, die zusammen mit dem überschüssigen Blei ein silberreiches Werkblei geben. Die gesättigte heifse Lösung von Bleinitrat wird zu einer in der Kälte gesättigten, überschüssigen heifsen Alkalicarbonatlösung gesetzt, wodurch das basische Bleicarbonat ausfällt, das durch Decantiren und Filtriren von dem Alkalinitrat getrennt wird. *Hz.*

Sebastian Ziani de Ferranti und John Henry Noad[3] verbessern ihr durch D. R.-P. Nr. 69044 vom 5. April 1892 geschütztes Verfahren und Apparat zur Gewinnung von *Bleiweifs.* Sie lassen die Ammoniumcarbonat- zur erhitzten Bleiacetatlösung in feiner Vertheilung unter starkem Umrühren hinzulaufen und entziehen das Bleiacetat weiterer Elektrolyse durch häufiges Entfernen aus der Zelle. Das noch in Lösung bleibende Blei wird

[1] Franz. Pat. Nr. 255903; Ref.: Monit. scientif. [4] 11, 6. — [2] Engl. Pat. Nr. 6655; Ref.: Chemikerzeit. 21, 699. — [3] D. R.-P. Nr. 84362 vom 30. März 1894; Ausz. a. d. Patentschr. 17, 29.

in einem anderen Gefäfse durch fein vertheiltes Ammoniumcarbonat gefällt. Das Ammoniumacetat wird mit einem innigen Gemisch von Bleiglätte und fein vertheiltem Blei versetzt. *Ps.*

R. P. Williams. Elektrolytische Darstellung von Bleiweifs[1]. — Die Elektrolyse einer Natronsalpeterlösung von 10° Bé. mit Bleianode und Kupferkathode in Holzbottichen mit poröser Scheidewand in der Mitte giebt im Kathodenraum eine Fällung von Bleinitrat durch Natronlauge. Das Bleihydroxyd wird dann durch Sodalösung in Carbonat verwandelt, während die dabei gewonnene Natronlauge dem Procefs wieder zugeführt wird. Der Erfinder A. B. Brown producirt täglich 500 Pfund Bleiweifs. Das verarbeitete Material ist Rohblei. Die Deckkraft des Bleiweifses ist vorzüglich. *v. Lb.*

A. Hutchinson and W. Pollard. Lead tetracetate and the plumbic salts[2]. — Die Verfasser haben Bleitetracetat durch Lösen von Mennige in Eisessig gewonnen. Durch Wasser wird dieses in monoklinen Krystallen anschiefsende Salz in Bleidioxyd und Essigsäure zersetzt, trockene Salzsäure giebt Bleitetrachlorid. Durch concentrirte Salzsäure, welche Chlorammonium enthält, entsteht das Doppelsalz $(NH_4)_2PbCl_6$, welches sich ausscheidet. Mit Orthophosphorsäure entsteht ein Phosphat der Formel $Pb(HPO_4)_2$. Ein dem Acetat entsprechendes Propionat ist ebenfalls von den Verfassern dargestellt worden. *Ltm.*

Frank T. Shutt. Arsenate of lead a new insecticide[3]. — Bleiarseniat, welches durch Fällen von Bleiacetat mit Natriumarseniat erhalten worden ist, tödtet Insecten vorzüglich, ohne die Pflanze, auf welche es gestreut wird, zu schädigen. Der Verfasser will es deshalb an Stelle von Pariser Grün verwendet wissen. *v. Lb.*

J. Wolff. Schneller Nachweis von Bleichromat in Papieren zur Umhüllung von Nahrungsmitteln[4]. — 5 qcm des fraglichen Papiers werden in einer flachen Schale mit Alkohol von 90 Proc. durchtränkt, der nicht eingesaugte Alkohol nach einigen Minuten abgegossen und darauf das Papier mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Bei Anwesenheit von Chromsäure entsteht Aldehydgeruch und Grünfärbung. Blei weist man in der salpetersauren Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols durch Jodkalium nach. *Mt.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 74—75. — [2]) Chem. News 73, 103. — [3]) Daselbst 74, 17—18. — [4]) Rev. intern. falsific. 10, 134—135; Chem. Centr. 68, II, 810.

Kupfer.

C. A. Hering. Geschichtliches vom Kupfer[1]). — Zinn und Kupfer waren wegen ihrer leichten Gewinnung die ersten praktisch verwendeten Metalle. Tubalkain verwendete wohl armenisches Erz. Im Tempel Salamonis waren 11 m hohe und 2,5 m dicke Säulen und eine Schale von 6 m im Durchmesser aus Kupfer, in Form gegossen von Hiram von Tyrus. Die Aegypter bauten Kupfer am Sinai und auf den Nilinseln ab. Die Phönizier trugen den Kupferbergbau in ferne Länder, nach Thracien, Spanien und Nordafrika. Die Römer begannen erst spät den Bergbau. Die Amerikaner kannten Kupfer, aber kein Eisen. Um das Jahr 1200 blühen bereits die Rammelsberger, Freiberger und Mansfelder Gruben. Der Schmelzer Georg Nefsler lehrt 1577 das Kupfer aus Kiesen gewinnen. Ungarn besafs die ersten Flammöfen, die 1698 in England eingeführt wurden. Es werden dann der Röstprocefs, die heutigen Hauptlagerstätten und die jährliche Ausbeute mitgetheilt. *Mr.*

Berthelot. Geräthe und Waffen der Kupferzeit aus Aegypten und Armenien. Neue Untersuchungen[2]). — Die aus Aegypten stammenden Gegenstände bestanden aus fast reinem Kupfer, manchmal fand sich darin etwas Arsen. Dagegen ist die Abwesenheit von Antimon, Zinn und Zink sehr bemerkenswerth. Armenische Stücke aus der Bronzezeit sind Legirungen von Cu und Sn; Blei, Silber, Zink, Arsen und Antimon fehlen hier vollständig. *Mr.*

Arnold Koldewey. Ueber die physiologische Wirkung des Kupfers[3]). — Kleine Dosen Kupfer werden gut vertragen und erzeugen höchstens Uebelkeit und Erbrechen. Auch gröfsere Gaben Kupfer wirken nicht tödtlich, da hierbei zwei Schutzmittel, das Erbrechen und die Leber, vorhanden sind. Schädigungen der Verdauungsorgane können unter Umständen durch Kupfer hervorgerufen werden, besonders bei schwächlichen Personen, für die selbst die kleinen Dosen Kupfer, wie sie sich im kupferhaltigen Brot und Gemüse vorfinden, gefährlich werden können. Für einen normalen Menschen sind derartige geringe Mengen Kupfer in Speisen, von kupfernen Gefäfsen herrührend, ganz ohne

[1]) Chem. Centr. **67**, II, 129; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **96**, 71, 87, 103. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 433—445. — [3]) Inaug.-Diss. Berlin 1896; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 1041.

Belang, trotzdem ist vom hygienischen Standpunkt die Verwendung von Kupfer zum Färben von Gemüsenconserven, beim Brotbacken etc. zu verbieten, um jeden Mifsbrauch zu verhindern. — Längere Zeit genommen, scheinen die Kupfersalze auf Leber und Nieren schädigend zu wirken, doch ist es noch zweifelhaft, ob die dadurch hervorgerufene Degeneration der Leber und Nieren schliefslich den Tod herbeiführen kann. — Bei Selbstvergiftungen spielen Kupfersalze eine Rolle, aber nicht bei Giftmorden, weil sich kupferhaltige Speisen durch ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack leicht verrathen, und überdies die etwa genossenen Speisen in Folge ihres hohen Kupfergehaltes schnell wieder erbrochen werden. — Angebliche Erkrankungen von Arbeitern durch Verschlucken von fein vertheiltem Kupfer sind wahrscheinlich etwaigen Beimengungen des Kupfers an Arsen, Zinn und Blei zuzuschreiben. *Rh.*

K. B. Lehmann. Hygienische Studien über Kupfer[1]). — Verfasser hat auf die Einwände Vedrödi's hin seine bisher angewandte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer in Vegetabilien nochmals geprüft. Verfasser hatte schon früher gefunden, dafs beim Unterlassen der Schwefelwasserstofffällung des Kupfers durch directen Ammoniakzusatz zu salpetersauren Aschelösungen Fällungen entstehen, die Kupfer einschliefsen. Es erfolgt dies bei Anwesenheit von Kieselsäure und Kalk in den Lösungen. Wiederholt man jedoch die Schwefelwasserstofffällung einige Male, so wird dieser Uebelstand vermieden. Da also Calciumsilicatniederschläge Kupfer zurückhalten, so hat Verfasser auch geprüft, ob Thonerdeniederschläge nicht das Gleiche verursachen. Dies ist denn auch der Fall, doch erhält man richtige Resultate, wenn man die auf Ammoniakzusatz eintretende Fällung nochmals löst und fällt. Bei der Bestimmung kleinster Kupfermengen auf colorimetrischem Wege wurde neben der Braunfärbung, die Ferrocyankalium hervorruft, auch eine Gelbfärbung beobachtet, deren Ursache die Anwesenheit von Nitriten ist. Diese Nitrite können durch Zusatz von etwas reinem Harnstoff vor der Zugabe von Ferrocyankalium beseitigt werden. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen konnte Verfasser richtige Kupferbestimmungen erhalten. *Tr.*

K. B. Lehmann. Hygienische Studien über Kupfer. IV. Der Kupfergehalt von Pflanzen und Thieren in kupferreichen Gegenden[2]). — Die Abhandlung enthält ein reiches Zahlenmaterial über

[1]) Apoth.-Zeitg. 12, 750. — [2]) Arch. Hyg. 27, 1—17.

quantitative Bestimmungen von Kupfer in Pflanzen, die auf einem Boden von einem Kupfergehalt von 2,71 g, 3,50 g und 3,94 g pro Kilogramm gewachsen waren, und in Thierorganen und Bestandtheilen von Thieren, welche mit diesen Pflanzen genährt wurden. *v. Lb.*

Baum und Seeliger. Wird das dem Körper einverleibte Kupfer auch mit der Milch ausgeschieden und wirkt derartige Milch schädlich, wenn sie genossen wird? [1]). — Verfasser haben Versuche an Ziegen angestellt und schliefsen aus ihren Versuchen, dafs das per os dem Verdauungscanal einverleibte Kupfersulfat nicht mit der Milch ausgeschieden wird, höchstens findet zeitweise eine Ausscheidung statt, doch ist das Kupfer dann nur in Spuren in der Milch nachzuweisen, nur ganz ausnahmsweise ist die Menge des Kupfers wägbar. Die Milch von Thieren, denen längere Zeit Kupfersulfat per os verabreicht ist, zeigt keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften. *Tr.*

R. Bodmer and C. G. Moor. On copperin peas [2]). — Die Verfasser finden in Uebereinstimmung mit Tschirsch, dafs man die grünen Erbsen vollständig veraschen mufs, um ihren Kupfergehalt völlig mit Salpetersäure extrahiren zu können. Die elektrolytische Bestimmungsmethode wird der colorimetrischen vorgezogen. Es sind von den Verfassern auch andere Conserven untersucht worden. Der Kupfergehalt überstieg meist die zu einer schönen Färbung nothwendige Menge um das Doppelte. *v. Lb.*

W. Stahl. Ueber chlorirende Röstung kupferhaltiger Geschicke [3]). — In Anschlufs an das vom Verfasser ausführlich besprochene Verfahren der chlorirenden Röstung von Kupfererzen hat man in Niederfischbach a. d. Sieg versucht, kupferhaltige Spatheisensteine auf Kupfer zu verarbeiten. Die Erze müssen vor der Zerkleinerung geröstet werden. *v. Lb.*

W. Stahl. Ueber chlorirende Röstung kupferhaltiger Geschicke [4]). — Mit dem Erz von Niederfischbach wurden Versuche chlorirender Röstung mit vorgeröstetem und todtgeröstetem Erz gemacht, wobei Eisenkies zugeschlagen wurde, da der Schwefel nicht ausreichend war. Todtgeröstetes Erz von 44,90 Proc. Kupfergehalt zeigte nach der Extraction noch 0,26 Proc. Kupfer im Rückstande. Nur vorgeröstete Erze lassen sich gleichfalls gut verarbeiten. *v. Lb.*

---

[1]) Arch. wiss. u. prakt. Thierheilk. 22, 194—201; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 1111—1112. — [2]) Analyst 22, 141—147. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg 56, 185—187. — [4]) Daselbst, S. 235—237.

W. Stahl. Ueber chlorirende Röstung kupferhaltiger Geschicke[1]). — Der Verfasser stellt den Verlauf der chlorirenden Röstung durch folgende Gleichungen dar:

$$4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HCl + 2Na_2SO_4,$$
$$2CuO + 4HCl = 2CuCl_2 + 2H_2O,$$
$$Cu_2O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O,$$
$$4NaCl + 2SO_3 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl,$$
$$4NaCl + 2SO_2 + 2O_2 = 2Na_2SO_4 + 2Cl_2,$$
$$4NaCl + 2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2Cl_2,$$
$$2Cu_2S + 4Cl_2 + 3O_2 = 4CuCl_2 + 2SO_2.$$

Bei zu hoher Rösttemperatur geht folgende Reaction vor: $2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$, welche zu vermeiden ist. *v. Lb.*

Fred. P. Dewey[2]) berichtete über den *Schwefelsäurelaugeprocefs für Sulfide.* — In Gufseisentöpfen von je 120 cm Durchmesser und 90 cm Tiefe werden die Sulfide mit annähernd der gleichen Menge Schwefelsäure (66° Bé.) erhitzt, wodurch sich unter Entweichen von schwefliger Säure und Schwefeldämpfen *Sulfate* bilden. Am folgenden Tage wird wieder erwärmt, mit etwas Säure verdünnt und der Inhalt der Töpfe in Bleibottiche, die mit kaltem Wasser gefüllt sind, entleert. Man erhitzt die Flüssigkeit in den Bottichen unter Umrühren durch Dampf und filtrirt nach einer halben Stunde durch Asbestfilter. Aus der Lösung wird das Silber mittelst Kupferblech abgeschieden; das Cementsilber schmilzt man schliefslich mit Salpeter und Borax in Graphittiegeln ein; die Kupferlaugen werden auf Kupfervitriol verarbeitet. Die auf dem Filter befindlichen Rückstände, welche hauptsächlich aus Bleisulfat neben Silber und Gold bestehen, werden noch einmal mit starken Säuren ausgekocht. *Sm.*

Sigmund Kurovszky[3]) beschrieb die *combinirte Kochsalz- und Hyposulfitlaugerei auf der königl. Extractionshütte zu Kapnik in Ungarn.* — Die in Frage kommenden Erze enthalten Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zink, Antimon u. a. gebunden an Schwefel. Der hohe Zinkgehalt verursacht bedeutende Schmelzkosten und beträchtliche Metallverluste. Zur Laugerei werden die Erze vorbereitet durch partielles, chlorirendes Rösten im Bódeofen; für die Nachchlorirung, welche in einem Flammofen vorgenommen wird, gelangen 2 Proc. Kochsalz und 1 Proc. Braunstein in Anwendung. Hierauf wird mit Kochsalzlauge von 20 bis 22° Bé. ausgezogen (vier Tage), alsdann mit Hyposulfitlauge (zwei Tage).

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 319—322. — [2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 239; Transact. of the Amer. Inst. of Min. Engin. Colorado Meeting. Septbr. 1896. — [3]) Chemikerzeit. 20, Rep. 311; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 373.

Letztere erhält man durch Kochen von Aetznatron, gelöschtem Kalk und Schwefelblumen; nach längerem Stehen an der Luft ist aller Schwefel in der Lauge als Hyposulfit vorhanden. Aus der Kochsalzlauge fällt man Gold, Silber, Kupfer, Blei durch Eisen, aus der Hyposulfitlauge die Metalle jedoch als Sulfide vermittelst Schwefelnatrium-Schwefelcalcium. *Sm.*

Titus Ulke[1]) bespricht *Verbesserungen bei der elektrolytischen Kupferraffination.* James Douglas will Raffinadkupfer dadurch direct aus gerösteten Erzen gewinnen, dafs er das Chlorür aus dem Sulfat herstellt und elektrolysirt. Das als neu von Schneider u. Szontagh auf der Kupferraffinerie von Guggenheim's Sons eingeführte Circulationsverfahren ist eine getreue Nachbildung des von Gebr. Borchers in Deutschland schon seit neun Jahren angewandten. (D. Ref.) *Ps.*

G. Kroupa[2]) weist bei Besprechung der *elektrolytischen Kupferraffination* in den Ver. Staaten von Nordamerika darauf hin, dafs das Multipelsystem (bei dem die gleichnamigen Elektroden durch eine gemeinsame Stromleitung verbunden sind) das Seriensystem (bei dem nur die erste Anode und letzte Kathode mit der Stromleitung verbunden, die dazwischen geschalteten Rohkupferplatten aber isolirt aufgehängt sind) verdrängt. Bei dem eine geringere elektromotorische Kraft erfordernden Multipelsystem geht der Strom nur durch die Elektroden, beim Seriensystem leicht an den Seiten des Bades und durch den Schlamm am Boden. Das erstere leistet 95 Proc., das letztere nur 85 bis 90 Proc. der Theorie. Beim Multipelsystem bleibt nur halb so viel Kupfer im Betriebe wie beim Seriensystem. Das Anodenkupfer braucht bei jenem nicht so weit raffinirt zu werden wie bei diesem. Deshalb und wegen der gröfseren Oekonomie betragen die Gesammtkosten für eine Tonne Kupfer beim Multipelsystem 2 Doll. weniger als beim Seriensystem, obgleich die Anlagekosten bei ersterem gröfser sind. *Ps.*

Thofehrn's[3]) neues *Verfahren in der Anaconda elektrolytischen Kupferraffinerie* besteht im Wesentlichen darin, den Elektrolyten in zahlreichen kleinen Strahlen unter Druck gegen die als rotirender Hohlcylinder ausgebildete Kathode fliefsen zu lassen. Dadurch werden die mikroskopischen Kupfernadeln mit einander verfilzt und zusammengeprefst, so dafs ein Schmelzen

[1]) Eng. and Min. J. 62, 464; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 319—320. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 55, 541; Ref.: Chemikerzeit. 20, 312. — [3]) Electrician 38, 144; Ref.: Chemikerzeit. 20, 320.

oder Glühen nicht mehr nöthig wird, sondern ein rein mechanisches Verfahren zur weiteren Formgebung genügt. Die Stromdichte auf 1 qdm kann von 1 bis 2 Amp., mit denen man bis jetzt arbeitete, auf 6 bis 11 Amp. erhöht werden. *Ps.*

Schlagdenhauffen. Sur les impuretés des cuivres bruts[1]). — Im rohen Kupfer finden sich gelegentlich Arsen- und Antimonoxyd, selenige Säure und Bleisulfid als Verunreinigungen vor. *Hz.*

H. Thomas and J. W. Thomas. Copper, metallic; elimination of arsenic from, impts. in connection with[2]). — Das Kupfer wird in einem geeigneten Ofen geschmolzen und der gleichzeitigen Einwirkung eines Flufsmittels und atmosphärischer Luft ausgesetzt. Als Flufsmittel wird vor Allem calcinirte Soda empfohlen. Durch diesen Procefs kann das Arsen von 10 bis 14 Tonnen Kupfer in 12 Stunden so gut wie völlig entfernt werden, und man erhält ein Kupfer von 99,5 bis 99,75 Proc. *Hs.*

Eine Methode zur Entfernung von Oxyd von geschmolzenem Kupfer und Kupferlegirungen wurde von Sergius Kern[3]) besprochen. Diese Methode wird in den Obouchoffwerken mit Vortheil angewandt und beruht auf der Einwirkung von Phosphor auf Kupfersulfat und das Einbringen des erhaltenen Productes in dem geschmolzenen Kupfer. *Cr.*

N. V. Hybinette und Alb. R. Ledoux. Neues Verfahren zur Trennung von Nickel und Kupfer[4]). — Dieses technische, durch Patente geschützte Verfahren, Nickel und Kupfer in Erzen und Steinen zu trennen, beruht darauf, dafs der Schwefel eine gröfsere Verwandtschaft zu Mangan und Kupfer zeigt als zu Nickel. Setzt man also Mangan in irgend einer Verbindungsform zu einem Kupfernickelstein, so bilden die Sulfide von Mangan und Kupfer „Köpfe“, während das Nickelsulfid, das in Mangansulfiden praktisch unlöslich ist, Böden bildet. Beim ersten Durchstechen enthält der „Kopf“ aufser Mangan fast alles Schwefelkupfer und ungefähr die Hälfte des Eisens, während die „Böden“ praktisch alles Nickelsulfid mit wenig Kupfer und dem übrigen Eisen enthalten. Die „Köpfe“ werden abgeschlagen, die „Böden“ nochmals mit Mangan behandelt, wobei alles Kupfer und alles Eisen aus dem Nickel entfernt wird. Der Procefs soll in der Praxis continuirlich sein; das Mangan kann immer wieder benutzt werden. *Hz.*

---

[1]) Compt. rend. 125, 573—574. — [2]) Engl. Pat. Nr. 17941; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 806. — [3]) Chem. News 75, Nr. 1944, S. 97. — [4]) Eng. and Min. J. 63, 328; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 111.

W. Woolf und J. Andrews. Neue Metalllegirung[1]). — Es wird eine Kupfer-Nickellegirung beschrieben, die dadurch dargestellt wird, dafs Zink, Antimon und etwas Kupfer geschmolzen werden und der geschmolzenen Masse ein 50 proc. Nickelkupfer hinzugefügt wird. Als Flufsmittel dient ein Gemisch von 1 Thl. Kochsalz, $^1/_2$ Thl. Borax und $1^1/_2$ Thln. eines vom Erfinder „sal enixon" bezeichneten Salzgemenges. *Hz.*

Weiller[2]) beschrieb die Darstellung von *Natriumbronze*, welche dieselben Vortheile wie Phosphorbronze besitzen soll, aber weniger spröde ist. Sie wird mit Anwendung von Natriumzinn dargestellt, welches 90 Proc. Zinn und 10 Proc. Natrium enthält und durch Versetzen von geschmolzenem Zinn (20 kg) mit Natrium in Portionen zu je 250 g erhalten wird. *Cr.*

A. F. Cothias[3]) patentirte eine *Neuerung in der Herstellung von Metalllegirungen*; die vorliegenden Legirungen bestehen aus Kupfer, Zinn, Zink, Aluminium oder Blei in verschiedenen, näher angegebenen Mengen; unter Umständen kann man auch geringe Mengen von Titan, Mangan, Wolfram u. dgl. in Form ihrer Salze hinzufügen und dabei eine Erhöhung der Härte der Metalllegirungen erlangen. Diese Legirungen sind aufserordentlich widerstandsfähig und können sehr leicht verarbeitet werden. Zuerst wird Kupfer mit Zinn geschmolzen und die Mischung abgekühlt, dann wird Zink hinzugefügt, das Ganze wieder geschmolzen und darauf so weit abgekühlt, dafs es eine pastenartige Consistenz hat, worauf Aluminium hinzugefügt und das Ganze auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird; im Laufe der letzten Erhitzung fügt man $^1/_{10}$ Proc. Ammoniumchlorid und eine geringe Menge Phosphor hinzu. *Cr.*

C. Parnacott[4]) patentirte ein *Verfahren zur Herstellung von Metalllegirungen*. Kupfer (44 Thle.), Nickel (20 Thle.), Zinn (25 Thle.), Eisen (7 Thle.), Kobalt (3 Thle.), Magnesium (1 Thl.) werden in folgender Weise behandelt. Das Nickel wird zuerst geschmolzen und das Magnesium in ganz geringen Portionen zugesetzt, wobei mit Graphitstangen gerührt wird; darauf wird eine gleiche Menge Kupfer hinzugefügt; in einem anderen Tiegel wird gleichzeitig der Rest des Kupfers mit dem Eisen und Kobalt zusammengeschmolzen, und wenn diese Legirung vollkommen gleichmäfsig durchgemischt worden ist, wird der Inhalt des zweiten Tiegels zu dem ersten gegeben. Das Zink wird dann unter

[1]) Engl. Pat. Nr. 22137; Ref.: Chem. Ind. 20, 344. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 4. — [3]) Chem. Ind. 20, 182; Engl. Pat. Nr. 14479, 1896. — [4]) Chem. Ind. 20, 182; Engl. Pat. Nr. 23950, 1895.

Rühren mit einem Holzstabe hinzugefügt. Die erhaltene Legirung ist gegen Oxydation sehr widerstandsfähig, nimmt hohe Politur an und hält sich auch absolut gegen verdünnte Salzsäure und atmosphärische Einflüsse. *Cr.*

E. Keller. Die Vertheilung der Edelmetalle und Verunreinigungen im Kupfer und Rathschläge für eine rationelle Musterziehung [1]). — Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, giefse man das Metall in dünne Platten aus und entnehme Muster von der Peripherie und vom Centrum. *Brt.*

E. Keller. Bildung und Zusammensetzung von Rückständen in elektrolytischen Kupferraffinerien [2]). — Das Rohkupfer wird in Anodenplatten von ein bis einhalb Zoll Dicke und sechs bis acht Quadratfufs Oberfläche gegossen. Mit diesen werden abwechselnd im Abstand von zwei Zoll dünne Streifen von reinem Kupfer als Kathoden eingehängt. Von den Kathodenstreifen hängt eine mehr, als Anodenplatten vorhanden sind, im Bade. Als Elektrolyt dient eine Lösung von 3 Proc. Cu als Sulfat bei Gegenwart von 6 Proc. H_2SO_4. Diese Concentration wird während des Betriebes constant gehalten. Die nicht in Lösung gehenden Anodenbestandtheile bilden auf dem Boden der Zelle ein Sediment. Im Jahres- und Vierteljahresmittel bestanden die Rückstände aus:

	Cu	Ag	Au	Pb	Bi	Sb	As	Se	Te	SO_4	H_2O	Te
1.	11,01	53,894	0,296	0,910	3,930	6,250	2,107	0,394	1,174	5,268	2,365	—
2.	13,82	55,150	0,198	2,070	0,340	2,440	1,090	0,718	0,892	10,680	2,604	0,800

Die verwendeten Anoden enthielten:

	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Se + Te
1.	99,3	0,0093	0,0320	0,0651	0,0585	0,0098
2.	99,4	—	0,0035	0,0510	0,0180	—

In den Schlamm gehen vollständig Ag, Au, Se und Te. Die übrigen Elemente vertheilen sich und zwar ging von Anode 1

	in den Niederschlag	in Lösung
Cu	0,07	99,93
Bi	78,22	21,78
Sb	61,14	38,86
As	22,90	77,10

Mr.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 243—258. — [2]) Daselbst, S. 778—782.

Adam Jaworowsky. Zur Frage der Verwendung von Phenol als Reagens auf Kupfer[1]). — Verfasser berichtet, dafs Phenol, welches er früher (JB. f. 1896, S. 2168) zum Nachweis des Kupfers empfohlen hatte, ein weit empfindlicheres Reagens für dieses Metall als Ferrocyankalium ist. *Br.*

C. Guldensteeden Egeling. Die Reaction von Jaworowsky auf Kupfer[2]). — Verfasser hat gefunden, dafs die genannte Reaction nicht empfindlicher ist als die mit Ferrocyankalium, auch tritt sie bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ein. Auch kann bei längerem Stehen, ohne dafs Kupfer zugegen ist, Blaufärbung auftreten. *Tr.*

H. C. Söderbaum. Ueber das Acetylen als quantitatives Reagens[3]). — *Trennung des Kupfers von Cadmium.* Als Ausgangsmaterial diente Kupfervitriol und Cadmiumnitrat. Das Salzgemisch wurde in etwa 150 ccm Wasser gelöst, mit 10 bis 15 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure und dann mit 20 bis 25 ccm Ammoniak (0,96) versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs dunkelblaue Flüssigkeit in eine schwach hellblaue übergegangen ist. Beim Hindurchleiten von Acetylen in diese heifse Lösung scheidet sich das Kupfer sofort in Form eines rothbraunen, allmählich dunkler werdenden Niederschlages aus. Um eine Trübung der ammoniakalischen Cadmiumlösung beim Verdünnen mit Wasser zu verhindern, empfiehlt es sich, den Niederschlag zwei- bis dreimal mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, welche man zuvor mit Acetylengas gesättigt hat, zu decantiren und ihn dann erst auf das Filter zu bringen und ohne Verzug mit heifsem Wasser auszuwaschen. Das ammoniakalische Filtrat ist vollkommen farblos und frei von Kupfer; aus demselben läfst sich das Cadmium in gewöhnlicher Weise abscheiden; bei diesen Versuchen wurde es entweder durch Schwefelammonium als Sulfuret oder mittelst Elektrolyse als Metall bestimmt, wobei im letzteren Falle zuvor durch Ansäuern und Eindampfen der Flüssigkeit jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen ist. *Trennung des Kupfers von Arsen.* Wenn die Säuren des Arsens ausschliefslich als Ammoniumsalze vorhanden sind, gelingt ihre Trennung von Kupfer durch Acetylen nur unvollkommen, indem der entstehende Niederschlag von Acetylenkupfer leicht eine, wenn auch geringe Menge Arsen mitreifst; dieses läfst sich durch Zusatz einer zur völligen Sättigung der arsenigen (bezw. Arsen-) Säure

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **36**, 529—530. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **9**, 360—362; Ref.: Chem. Centr. **69**, I, 272. — [3]) Ber. **30**, 3014—3017.

genügenden Menge Alkali beseitigen. Man verfährt in der Weise, dafs man die abgewogene und in Natronlauge gelöste arsenige Säure zu einer mit schwefliger Säure und Ammoniak versetzten Kupferlösung giebt und in die heifse Lösung Acetylen in ziemlich raschem Strom einleitet, bis sich das gebildete Acetylenkupfer vollständig abgesetzt hat. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und schliefslich mit Magnesiumchlorid in bekannter Weise gefällt. Das verwendete Acetylengas wurde stets durch Waschen zuerst mit Bleiacetat und dann zur Entfernung des Phosphorwasserstoffs mit seiner Sublimatlösung gereinigt. *Hf.*

R. M. Caven u. Alfred Hill. Die Bestimmung von Kupferoxydul durch titrirte Kaliumpermanganatlösung [1]). — Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird durch Kaliumpermanganat vollständig oxydirt; hierbei ist aber zu beachten, dafs die Kupferchlorürlösung, der Luft ausgesetzt, sehr leicht oxydirt und in Folge dessen die Resultate zu niedrig ausfallen, ferner dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumpermanganat Chlor sich bildet. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, verfährt man zweckmäfsig in folgender Weise: Das Kupferoxydul wird in einen 100 ccm-Kolben gebracht, aus welchem die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verjagt wird; dann wird verdünnte Salzsäure (1:3) zugegeben, bis das Kupferoxydul gelöst ist. Diese Lösung wird in eine Mischung von 300 ccm kalten luftfreien Wassers und 50 ccm einer Magnesiasulfatlösung (300 g pro ein Liter) gegeben, Kohlensäure eingeleitet und mit Kaliumpermanganatlösung (5 g pro ein Liter) titrirt. Dieses Verfahren kann durch folgende Modification, bei welcher Salzsäure nicht angewendet wird, ersetzt werden. Dabei wird das Kupferoxydul in mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumpermanganatlösung gelöst; diese Lösung wird erhalten, indem verdünnte Schwefelsäure (1:3) zu Normal-Kaliumpermanganatlösung im Verhältnifs von 4 : 1 gesetzt wird; 25 ccm dieser Lösung genügen für 0,2 g Kupferoxydul. Nach dem Lösen wird mit Wasser verdünnt, auf 45 bis höchstens 50° C. erwärmt und dann mit Normal-Oxalsäure titrirt. Die Methode eignet sich gut zur Bestimmung der Zuckerarten. *Hf.*

W. Willenz. Ueber die Bestimmung des Kupfers mittelst Jod [2]). — Das De Haën'sche Verfahren eignet sich besonders gut zur Analyse kupferhaltiger Pyrite und anderer Mineralien

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **16**, 981—983. — [2]) Rev. Chim. anal. appl. 5, 355—359; Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 912.

mit höchstens 6 Proc. Kupfer. Bei Pyriten werden 10 g Substanz mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 4 Vol. Wasser) angefeuchtet, mit 25 bis 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 oxydirt und die Lösung zur vollständigen Umwandlung der Nitrate mit Schwefelsäure (3 ccm) gekocht. Man verdünnt auf 500 ccm, filtrirt, fällt in 100 ccm der Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure siedend heifs mit Natriumthiosulfatlösung Kupfer, Zinn, Arsen und Antimon aus, röstet den ausgewaschenen Sulfidniederschlag im Porcellantiegel ab, wobei sich alle Metalle, aufser Kupfer, als Kupferoxyd und Kupfersulfid verflüchtigen. Der Glührückstand wird in 100 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gelöst, die nitrosen Dämpfe werden durch Kochen verjagt, sodann wird die Lösung zuerst mit Ammoniak, darauf mit 5 bis 6 ccm concentrirter Essigsäure übersättigt, mit 10 ccm Jodkaliumlösung versetzt und nach zwei Minuten das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfatlösung titrirt. Selbst bei Gegenwart grofser Mengen von Arsen waren die Resultate sehr befriedigend. *Hf.*

J. Beringer und H. W. Hutchin[1]) besprechen den *chemischen Procefs bei der Cyanid-Kupferprobe.* Bei dieser Probe, welche gegen verschiedene Einflüsse sehr empfindlich ist, vergröfsert ein Zusatz von Ammoniak den Verbrauch von Cyankalium, und letzterer wird noch vermehrt, wenn man vorher einen Theil des Ammoniaks mit Säure neutralisirt; die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Verfasser finden, dafs auf 2 Cu thatsächlich 8 KCN kommen, während Dittmar das Verhältnifs von 2 : 3 angiebt, und erklären die Reactionen durch folgende beiden Gleichungen:

I. $2Cu(CN)_2 + 6NH_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2 . 4NH_3 + Cu(NH_4)_2(CN)_4$;
II. $2Cu(CN)_2 + 4NH_3 + 2NH_4NO_3 = Cu(NO_3)_2 . 4NH_3 + Cu(NH_4)_2(CN)_4$.

Vermuthlich treten bei dem Procefs aber auch umkehrbare Reactionen ein, so dafs der chemische Vorgang noch weiterer Aufklärung bedarf. *Sm.*

Harry Brearly. Eine Modification der Cyantitration des Kupfers[2]). — Dieselbe besteht in der Anwendung des Silberjodids als Indicator. Man verfährt dabei in der Weise, dafs man das Cyan im Ueberschufs zusetzt, dann Jodkalium hinzufügt und nun mit Silbernitrat zurücktitrirt, bis eine bleibende Trübung entsteht.

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 96, Rep. 283; Eng. and Min. J. 62, 390. — [2]) Chem. News 76, 189—191.

Bei längerem Stehen kann aber die Kupferverbindung durch den Silberjodidniederschlag zersetzt werden, so dafs die charakteristische blaue Farbe wieder auftritt. Field hat beobachtet, dafs die blaue Farbe unter Bildung von Cyansilber-Ammoniak oder -Ammoniakkupfer wieder entsteht, wenn eine Cyanlösung zu einer stark ammoniakalischen Kupferlösung gesetzt wird, bis die Flüssigkeit farblos erscheint und ein Silbernitrat hinzugefügt wird. Dieser Uebelstand wird durch Verwendung von Natriumcarbonat statt Ammoniak vermieden; hierbei ist selbst bei längerem Stehen keine Zersetzung der Kupfercyanverbindung durch das gefällte Silberjodid zu befürchten. Die weiteren Prüfungen sprechen mehr für das Natriumcarbonat wie für Ammoniak. Alkaliüberschufs ist auf den Verbrauch von Cyankalium bei Ammoniak von ziemlichem, bei Natriumcarbonat von geringem Einflufs. In concentrirten Lösungen wird in beiden Fällen, also sowohl bei Ammoniak wie Natriumcarbonat, mehr Cyankalium verbraucht. Ein Ueberschufs von Cyanidlösung stört bei Gegenwart von Ammoniak sehr, ist aber bei Natriumcarbonat ohne Einflufs. Auch bei Anwesenheit fremder Alkalisalze (Chlorid, Nitrat, Acetat) ist die Anwendung von Natriumcarbonat derjenigen von Ammoniak vorzuziehen. Davies hat die Titration ausgeführt, ohne das gefällte Carbonat vollständig zu lösen; Merry hat es in Weinsäure, Fessenden in Salpetersäure gelöst. Die Endreaction mit Silberjodid tritt aber nur deutlich bei Anwendung von Salzsäure ein; bei Salpetersäure und in geringerem Grade bei Schwefelsäure und Essigsäure wird das citronengelbe Silberjodid schmutzigbraun und giebt beim Schütteln eine tintenfarbige Lösung, die die Endtrübung nur schwer erkennen läfst. Bei Zusatz von Chlornatrium wird die Bildung dieser tintenfarbigen Lösung verlangsamt und kann daher dort, wo sich letztere nicht umgehen läfst, durch Chlornatrium die Titration ermöglicht werden. Bei Gegenwart von Eisen macht die Eisenfällung die Verwendung der Farbenreaction unmöglich; der Niederschlag ist durch ein Asbestfilter zu filtriren. Bei Aluminium kann die Farbenreaction verwendet werden, bei Mangan nicht. Bei Mangan fallen die Resultate zu niedrig aus. *Hf.*

W. E. Garrigues. Die Analyse von Metalllegirungen und eine neue volumetrische Methode zur Kupferbestimmung [1]). — Die in Frage stehenden Legirungen sind Bronze, Messing und Neusilber, welche Kupfer, Zinn, Antimon, Blei, Zink, Eisen, Phosphor und Arsen enthalten. Es empfiehlt sich stets, zunächst eine

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 934—948.

qualitative Analyse auszuführen und kann man zum Nachweis von Antimon, Eisen, Zink und Arsen folgenden Gang einschlagen. Die Substanz wird mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, mit wenig verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und der Rückstand ausgewaschen. Ein Theil des Rückstandes wird mit concentrirter Salzsäure gekocht, mit demselben Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und stärker mit Wasser verdünnt; ein weifser Niederschlag deutet auf Antimon und ist durch Schwefelwasserstoff näher zu bestimmen. Der andere Theil des Rückstandes wird mit wenig Natronlauge erwärmt und dann unter Zusatz von Alkalisulfid gekocht; dann wird filtrirt, in dem Rückstand auf Eisen geprüft und in dem Filtrat durch Fällung mit Ammoniak und Magnesiamixtur das Arsen ermittelt, das wieder gelöst als Sulfid näher bestimmt werden kann. Das Filtrat von dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstand wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtration, Zusatz von concentrirter Salzsäure zum Filtrat und Ferrocyankalium auf Zink geprüft. Die quantitative Bestimmung erfolgt als Phosphat und ist die Reaction durch folgende Gleichungen auszudrücken:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 = ZnHPO_4 + 2NH_4Cl.$$
$$ZnHPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 = ZnNH_4.PO_4 + 2NH_4H_2PO_4.$$

Kupfer wird in kleinen Mengen nach der Jodidmethode, in gröfseren Mengen nach einer Methode bestimmt, welche auf der Fällung des Kupfers als Kupfersulfocyanat und der alkalimetrischen Titration der darin enthaltenen Sulfocyansäure beruht. Die Lösung wird hierbei mit Schwefelsäure eingedampft und dann schweflige Säure zugefügt, bis letztere durch den Geruch wahrnehmbar ist, sodann mit Alkalithiocyanat gefällt, nach dem Absetzen filtrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden in das Becherglas zurückgebracht und mit einem mäfsigen Ueberschufs von Normalalkali gekocht, nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates mit Normalsäure und Methylorange bis zur Neutralisation titrirt. Der Verlauf der Reaction ist folgender: $2CuSCN + 2NaOH = Cu_2(OH)_2 + 2NaSCN$. Antimon wird nach Mohr's Methode (Titration mit Jod in alkalischer Lösung), Blei als Sulfat, Zinn als Oxyd, Arsen nach Lundin's Destillationsmethade, Phosphor als phosphorsaure Magnesia bestimmt. Die weiteren Ausführungen behandeln das Verhalten der Legirungen beim Lösen in Salpetersäure und die Untersuchungen der Legirungen nach obigen Methoden im Einzelnen. *Hf.*

Harry Brearley. Separations with alcaline acetates[1]). V. Trennung von Aluminium und Kupfer vom Eisen. — Eine Lösung von Aluminiumchlorid, welche beträchtliche Mengen von freier Essigsäure enthält, wird durch einen Ueberschufs von Alkaliacetat nicht gefällt. Ein etwa local entstandener Niederschlag löst sich sofort beim Umrühren. Enthält eine Lösung neben Eisen auch Aluminium, so ist zur vollständigen Fällung des Eisens bei demselben Gehalte an Essigsäure mehr Acetat erforderlich, als wenn kein Aluminium vorhanden ist. Zur Fällung von 1 g Eisen in einer Lösung, welche 10 ccm Essigsäure enthält, sind bei Gegenwart von 0,1 g Aluminium 60 ccm, bei Gegenwart von 0,0025 g Aluminium nur 14 ccm Acetatlösung erforderlich. Eine brauchbare Trennungsmethode von Eisen und Aluminium mit Hülfe von Alkaliacetaten ist nicht zu erwarten. Bei der Trennung von Nickel und Eisen ist die Gegenwart von Aluminium nicht hinderlich, selbst durch Anwendung gröfserer Mengen von Acetat wird die Trennung von Eisen und Nickel nicht wesentlich beeinträchtigt. Eine noch vollständigere Trennung von Eisen und Nickel erfolgt, wenn man reichliche Mengen von Ammoniumchlorid zur Lösung hinzugiebt. Zur Trennung des Kupfers vom Eisen hat die Acetatmethode bisher wenig Verwendung gefunden. Je gröfser der Ueberschufs der Acetatlösung ist, desto unvollkommener erfolgt die Trennung von Eisen und Kupfer. Die besten Resultate liefert die Methode von Schwarzenberg und Herschell, nach der man eine Lösung, die das Maximum von gelöstem Eisenoxydhydrat enthält, ohne Zusatz von Acetat kocht und die man als einen Grenzfall der Acetatmethode auffassen kann. Die Gegenwart gröfserer Mengen von Natriumchlorid und noch mehr von Ammoniumchlorid befördert die Trennung. Bei Kupferbestimmungen im Stahl und solchen Eisenverbindungen, welche weniger als $^1/_2$ Proc. Kupfer enthalten, löst man 5 bis 10 g Substanz in verdünnter Schwefelsäure, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff als Sulfid oder mit Natriumhyposulfid als Subsulfid. Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man in 10 bis 20 ccm Salpetersalzsäure, kocht bis zur erfolgten Lösung bezw. Zersetzung, kühlt ab, verdünnt, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron und titrirt das Kupfer mit Cyanidlösung. *Bm.*

Ernst Murmann. Ueber die quantitative Analyse von Werkkupfer[2]). — *A. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür.* Eine genaue Prüfung ergab, dafs die Sulfürmethode mit reinem

---

[1]) Chem. News **76**, 210—211. — [2]) Monatsh. Chem. **17**, 697—731.

Wasserstoffgas durchaus genaue Resultate liefert, wenn beim Erhitzen vorsichtig die Dunkelrothgluth gleichmäfsig eingehalten und jedesmal nur wenig Schwefel zugegeben wird. *B. Ueber das Aequivalent Kupfer: Schwefel.* Da die beim Erhitzen des Sulfürs in Wasserstoff erhaltenen Gewichte bei geringer Zugabe von Schwefel sehr wenig veränderlich sind, versuchte Verfasser, die erhaltenen Zahlen zur Bestimmung des Aequivalentes Cu:S zu verwenden und gelangte zu dem Resultat: Cu : S = 1,97725 : 1, ber. 1,9778 : 1. Versuche: *C. Das Sulfür in einem Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff*, *D. Das Sulfür in Kohlensäure*, *E. Das Sulfür in Kohlenoxyd zu glühen.* Die Resultate fallen sämmtlich zu hoch aus. *F. Ueber nothwendige Correcturen bei der Sulfürmethode.* Da bei der Ausfällung des Kupfers leicht Sulfide der Eisengruppe mit ausfallen oder die Salze möglicher Weise durch das voluminöse Kupfersulfid mitgerissen werden so wie die Alkalien, somit für die Analyse verloren gehen können, so empfiehlt es sich, das Kupfer bei der Hauptanalyse nach Hampe[1]) von vornherein als Rhodanür zu fällen. Für feinere Analysen ist das Auswaschen des geglühten Sulfürs und die Bestimmung der Kieselsäure unbedingt nothwendig, da sonst immer zu viel Kupfer gefunden wird. *G. Die Bestimmung des Gesammtsauerstoffs.* Hampe empfiehlt, das Kupfer in Form von Feilspänen zuerst durch den Magnet von Eisentheilchen zu befreien, in verdünnter Kalilauge zu kochen, dann auszuwaschen und rasch zu trocknen. Verfasser hat nun beobachtet, dafs sowohl beim Kochen mit Kalilauge, als auch beim Kochen mit reinem Alkohol die Feilspäne oberflächlich oxydirt werden und reibt daher dieselben entweder nur mit Seesand oder mit Seesand und kaltem Alkohol ab. Die vorherige Entfettung geschieht durch Benzol oder Chloroform. Ein Theil des Sauerstoffs ist fester gebunden, vermuthlich der nicht an das Kupfer gebundene. Dünnes Kupferblech hat man wenigstens eine Stunde, Stückchen dagegen wenigstens zwei Stunden im Kugelrohre zu erhitzen. Auf die geringen Mengen von Arsen und Antimonwasserstoff braucht man gewöhnlich keine Rücksicht zu nehmen. *H. Versuch der Reduction durch Kohlenoxydgas.* Es gelingt nicht, die Gesammtmenge des Sauerstoffs in zwei deutlich durch die verschiedene Reductionsfähigkeit getrennte Theile zu zerlegen. *I. Ueber die Bestimmung des Kupferoxyds.* Die Silbernitratmethode ist unbrauchbar zur Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes im Raffinadekupfer und kann nur bei

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **34**, 85.

an Oxydul sehr reichem Rohkupfer Verwendung finden. *K. Ueber die Bestimmung des Bleies.* In jedem Falle ist es empfehlenswerth, die kalte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung unter lebhaftem Umrühren mit wenig Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen und dadurch einige Hundertstel Gramm Kupfer auszufällen. Der Niederschlag enthält alles Blei. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ohne vorher auszuwaschen, in Salpetersäure gelöst und das Blei elektrolytisch bestimmt. *L. Bestimmung von Antimon und Arsen.* Man erhitzt das Kupferblech oder kleine Kupferstückchen mindestens zwei Stunden bei einem langsamen Strome in Wasserstoffgas, wodurch alles Antimon und Arsen übergetrieben wird. Das entweichende Gas wird durch zwei Peligot mit bromhaltiger Salzsäure geleitet, um die Schwefelbestimmung gleichzeitig auszuführen. *M. Ueber die Verbindungsform des Schwefels.* Verfasser schliefst aus seinen Beobachtungen bei der Bestimmung des Arsen-, Antimon- und Sauerstoffgehaltes auf die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfersulfür und Kupferoxydul. *N. Einfache genaue Methode zur Bestimmung des Kupfergehaltes.* 1,5 g der Durchschnittsprobe werden in bedeckter Schale in etwas verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst, dann zwei Tropfen Salzsäure und etwas mehr als zur Ueberführung in Sulfat nöthige verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und darauf eingedampft, bis die Salpetersäure verflüchtigt ist. Der aus dem unlöslichen Rückstande, Silberchlorid und Bleisulfat, bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen. Die Lösung wird weiter heifs mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. f. *O. Ueber die Bedeutung des Sauerstoffs im Raffinadekupfer.* Nicht der Mangel an Sauerstoff verhindert — wie allgemein angenommen wird — in gewissen Fällen ein Verarbeiten bei gewöhnlicher Temperatur, sondern die Absorption einer Menge Polgase, die bei Ueberhitzung des Kupfers stattfinden kann, wenn Mangel an Sauerstoff vorhanden ist. *P. Prüfung der elektrolytischen Kupferfällung.* Man wägt die Platinschalen am besten im lufttrockenen Zustande nach fünf Minuten langem Stehen aufserhalb des Exsiccators. Doch fallen auch dann die Resultate zu hoch aus, da gewöhnlich Spuren von Wasser durch das Kupfer zurückgehalten werden. *R. Schlufsbemerkungen.* Gegenüber den Angaben in Fischer's Handbuch der chemischen Technologie ergiebt sich ein wesentlich höherer Kupfergehalt und ein wesentlich niederer Sauerstoff-, Antimon- und Arsengehalt. Verfasser giebt für Mansfelder Raffinadekupfer folgende Zusammensetzung (I) an, der er Fischer's Analyse (II) gegenüberstellt:

	Mansfelder Kupfer	
	I.	II.
Cu elektrolytisch in der Schale	99,91	—
Cu als Sulfür mit Correcturen	99,85	—
Mittel . .	99,88	99,394—99,55
Ag 0,012, 0,017	0,0150	0,028— 0,030
Pb (0,0012 als Sulfat), 0,0006 elektrolytisch . . .	0,0006	0,048— 0,103
Fe 0,0057	0,0057	0,025— 0,132
Ni + Co 0,018; Ni 0,012	0,0012	0,239— 0,275
Co elektrolytisch 0,0006	0,0006	—
Sb + As geschätzt	0,0002	—
J aus der Lösung des Kupfers gefällt	0,0014	—
O 0,052 bis 0,067	0,0600	—
Metalle des unlöslichen Rückstandes	0,0007	—
Sa. . .	99,9654	—

Mt.

Rud. Wegscheider. Notiz über die quantitative Bestimmung des Kupfers[1]). — Verfasser berichtigt einige Angaben von Murmann[2]) und verweist auf seine frühere Arbeit: Ueber die quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür[3]). *Mt.*

W. Hampe. Ueber die quantitative Analyse der Werkkupfer[4]). — Die früher vom Verfasser vorgeschlagenen Methoden[5]) sind von Murmann angegriffen worden, was zu folgenden Bemerkungen Anlafs giebt. Zur Entfettung der Analysenproben bei der Sauerstoffbestimmung soll nicht längere Zeit mit Kalilauge gekocht werden, sondern die Kupferfeilspäne sollen in verdünnte kochende Kalilauge gebracht werden, deren Sieden nur wenige Augenblicke anzudauern braucht. Nach schnellem Auswaschen durch Decantation und raschem Trocknen hat das Kupfer seinen Metallglanz nicht verändert. Die Sauerstoffaufnahme beträgt bei dieser Entfettungsmethode nur wenige Tausendstel Procent und erreicht selbst bei längerem Sieden der Kalilauge und langsamerem Verdunsten der Flüssigkeit nur ein bis zwei Hundertstel Procent. Ein Wägefehler durch Glühverlust des Glases kann nur bei schlechteren Glassorten in Betracht kommen. Gröfsere Stücke, wie

[1]) Monatsh. Chem. 18, 44—57. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1893, S. 2135. — [4]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 145—147, 201—203, 297—299. — [5]) Zeitschr. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1872, 1874, 1876, 1877.

Kupferfeilspäne, zu verwenden, ist deswegen ungeeignet, weil sie keinen richtigen Durchschnitt ergeben können. Dafs der nicht an Kupfer gebundene Sauerstoff im Werkkupfer schwerer reducirbar ist, wie Murmann glaubt, erscheint unrichtig. — Zur Bestimmung des Kupferoxyduls empfiehlt sich die Behandlung mit höchstens 6 proc. kalter Höllensteinlösung:

$$Cu + 2\,AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag,$$
$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,Cu_2(OH)_3NO_3 + 2\,Cu(NO_3)_2 + 6\,Ag.$$

Nach anderthalbtägigem Stehen wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, durch Salzsäure gefällt und im Filtrat das Kupfer bestimmt. Als Nebenreaction kommt die Entwickelung von NO in Betracht, was auf der Anwendung zu concentrirter oder zu heifser Höllensteinlösung oder unzureichender Feinheit des Metalls beruht. Die Bildung von Cuprinitrit nach Dewey[1]) konnte nicht bestätigt werden. Bei richtiger Ausführung stimmen die Resultate recht gut, wie angeführte Analysen zeigen. — Die elektrolytische Kupferfällung ist nach Murmann unbrauchbar, wogegen der Verfasser zeigen kann, dafs das elektrolytische Verfahren unter Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln sehr gute Resultate giebt. — Dagegen ist die von Murmann vorgeschlagene Sulfürmethode ungeeignet und ihre Fehler sind bis 44 mal so grofs wie die der anderen Methoden. — Die Angabe von Murmann, dafs Arsen und Antimon in Raffinadekupfer in Folge ihrer geringen Menge nicht genau bestimmbar seien, wird als völlig haltlos zurückgewiesen. *Hz.*

Harry Brearley. Die Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart anderer Elemente[2]). — Bei der cyanometrischen Bestimmung des Kupfers ist die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumsalzen an Stelle von Ammoniak und Ammoniaksalzen vorzuziehen und ist hierbei die Silber-Jodid-Endreaction von Vortheil. Besonders da, wo das das Kupfer begleitende Element in der Titrationsflüssigkeit gefällt wird, ist die erstere Methode vorzuziehen, da durch derartige Fällungen der Farbenumschlag nicht selten beeinträchtigt wird. Zweck der folgenden Untersuchungen ist, die Bestimmung des Kupfers durch Modificirung der Titration mit für technische Zwecke hinreichender Exactheit auszuführen, ohne dafs eine quantitative Trennung nothwendig ist. Wenn die Verbindungsform des Elementes nicht angegeben ist, ist das Element als Chlorid vorhanden. Natrium und Kalium verhalten sich inactiv. Calcium giebt mit Ammoniak keinen, mit Natron einen

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2418. — [2]) Chem. News 76, 291—293, 303—304.

leicht zu filtrirenden Niederschlag. Letzterer scheint die Farbe etwas festzuhalten; ein gröfserer Cyanüberschufs ist daher rathsam. Thomson glaubt seine höheren Resultate darauf zurückführen zu sollen, dafs zwischen dem Cyan und den Kalksalzen Umsetzungen stattfinden; sein Cyanid enthält gröfsere Mengen Carbonate. Baryum und Strontium verhalten sich ähnlich. Magnesium giebt keine Fällung. Zink findet sich sehr oft als Begleiter des Kupfers und ist gerade dieser Trennung besondere Beachtung zu schenken. Hier erwähnte Modificationen wiederholen sich auch bei anderen Elementen. Bei Anwendung von Ammoniak sind davon 30 ccm nothwendig zur Fällung und Wiederlösung; das Verfahren erfordert einen grofsen Ueberschufs von Cyanid. Bei Zusatz von Natriumcarbonat wird das Zink gefällt und kann man nach Hinzufügen von Cyanid in der theoretischen Menge bei längerem Stehen eine farblose Lösung erhalten. Da aber der Niederschlag nicht farblos ist, so bleibt meistens eine blafsgrüne Färbung, so dafs ein weiterer Zusatz von Cyanid nothwendig wird. Man fügt dann Jodkalium und darauf Silbernitrat hinzu, filtrirt ab, setzt weiter Silbernitrat hinzu, filtrirt wiederum den weifsen Niederschlag und wiederholt diese Operation, bis die Silberjodidtrübung entsteht; man nimmt dabei an, dafs statt des Zinks das Silber mit dem Cyan in Verbindung tritt, so dafs die ganze Operation sich durch einen einmaligen Zusatz hinreichender Mengen Silbernitrat abkürzen lassen würde. Als Indicator dafür, dafs genügend Silber zugesetzt ist, kann Jodkalium dienen; die Flüssigkeit erscheint dabei opalisirend und gelblich. Ein anderer Weg ist, einen Ueberschufs von Silbernitrat zuzusetzen, aber kein Jodkalium, dann zu filtriren und den Ueberschufs mit Cyan zu titriren. Die Verwendung von Nickel an Stelle von Silber, die Anwendung von Weinsäure und Citronensäure führten nicht zu befriedigenden Resultaten. Die beste Modification ergab die Verwendung einer gesättigten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, welche zuerst von T. Moore (JB. f. 1889, S. 2400) zur Titration von Nickel bei Gegenwart von Zink angewendet worden ist; der einzige Nachtheil besteht in einer Verlangsamung der Reaction zwischen dem Cyanid und dem Silberjodid. Cadmium. Die Reactionen sind denen des Zinks vergleichbar, aber weniger intensiv. Die Alkalifällung wird durch das Cyanid gelöst. Mit Natriumcarbonat wurde das Cadmium bei Zusatz von Silbernitrat wieder gefällt; die Titration bietet keine weitere Schwierigkeit. Zweifellos wird auch hier das Pyrophosphat gute Dienste leisten. Aluminium giebt mit jedem Alkali eine Fällung, welche schwer zu filtriren

ist; bei längerem Stehen mit Cyanlösungen erhält man leicht zu hohe Resultate. Man kann diese Schwierigkeiten umgehen 1. durch fractionirte Filtration, wobei aber darauf zu achten ist, dafs die Mengenverhältnisse bei den nachfolgenden Operationen eingehalten werden; 2. dadurch, dafs Silbernitrat und Cyanid vor der Filtration zugefügt werden und darauf die fractionirte Filtration eintritt; 3. durch Verhinderung des Niederschlages, welches durch Weinsäure, Citronensäure, phosphorsaures Natron oder durch Zusatz von Kali- oder Natronhydrat geschehen kann. Die beiden Säuren können aber nicht empfohlen werden, weil dadurch die Titration beeinträchtigt wird. Bei Anwendung von Natronhydrat an Stelle von Natriumcarbonat mufs ein gröfserer Ueberschufs vermieden werden; derselbe sollte nicht mehr als 10 ccm Normallauge auf 250 ccm Lösung betragen, da sonst ein Ersatz des Kupfers durch Silber eintritt. Eisen. Bei der Fällung mit Alkali ist bisher der Haupteinwand die Farbe des gefällten Hydrates gewesen; bei Verwendung von kohlensaurem Natron ist die Farbe weniger lästig. Darüber, ob es besser ist, den Niederschlag abzufiltriren oder nicht, gehen die Ansichten aus einander. Im Allgemeinen dürfte es hier vortheilhafter sein, zu filtriren; jedenfalls mufs filtrirt werden, bevor die Silberjodidreaction angewendet wird. Die Ammoniakreihe giebt bessere Resultate als die Natronreihe, vielleicht aus folgenden Gründen: Zur Fällung des Eisens ist nur wenig Ammoniak nöthig; hierdurch wird ein gegebener Ueberschufs von Ammoniak zur Vermehrung des Chlorammoniumgehaltes beitragen und dadurch das Ammoniak vermindert werden; vermindertes Ammoniak vermittelt vermehrtes Cyanid und vermehrtes Chlorammonium wirkt in derselben Richtung; durch diese Wechselwirkung werden Differenzen ausgeglichen. Citronensäure und Weinsäure sind wegen der gefärbten Eisenlösungen weniger anwendbar; Pyrophosphate geben selbst bei viel Eisen eine vollständig klare Lösung. Mangan giebt in jedem Falle einen Niederschlag. Mit Ammoniak bildet sich letzterer bei Zusatz des Cyanids. Nach Ausführung der Cyanidreaction und Filtration kann langsam eine Manganfällung eintreten und die Endreaction trüben. Mit Natron bildet sich der weifse Niederschlag sofort nach Zusatz des Cyanids und tritt hier nach der Filtration keine weitere Fällung ein. Die Ursache für zu niedrige Resultate sucht Field in einer farblosen Verbindung beider Metalle; es ist aber nicht gelungen, ein ammoniakalisches Cyanid von Mangan und Kupfer darzustellen. Ein solches Doppelcyanid von Kaliumkupfermangancyanid, $K_2Cu_2Mn(CN)_6$, ist von Straufs dargestellt. Frühere

Versuche hatten ergeben, dafs, wenn bei der Ammoniakfällung die Lösung neutralisirt wurde, darauf schwach angesäuert und nun Cyankalium zugesetzt wurde, keine Trübung erfolgte. Bei der Natrontitration wurde ähnlich verfahren, indem zu der sauren Kupfer- und Manganlösung Natriumcarbonat hinzugesetzt wurde, bis sich ein schwacher Niederschlag bildete, letzterer in wenig Säure gelöst wurde und dann nach Zusatz von Cyankalium der übliche Ueberschufs von kohlensaurem Natron gegeben wurde. Da hierbei keine charakteristische Farbe auftritt, so mufs man annähernd den Gehalt an Kupfer kennen. Bei Zusatz des Carbonates fällt das Mangan als weifser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag, der beim Stehen bräunlich, körnig oder pulverig und compacter wird. Die Filtration soll nicht stattfinden, bevor nicht die letzteren physikalischen Veränderungen eingetreten sind, da sonst eine Trübung des Filtrates zu befürchten ist. *Chrom.* Der mit kohlensaurem Natron entstehende Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels etwas löslich und ist deshalb die filtrirte Flüssigkeit grün. Thomson hält aus letzterem Grunde die Titration bei Anwesenheit von Chromsalzen nicht für durchführbar; indessen nur in wenigen Fällen stört ein gröfserer Ueberschufs des Carbonates. Die Silberjodidreaction ist nicht ausführbar. Mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher im Ueberschufs etwas löslich ist. Die Resultate weichen sehr von einander ab. Bei Gegenwart von Kobalt, Nickel, Silber, Gold, Platin, Palladium ist die Methode nicht anwendbar. Zinn giebt mit Alkali einen schwer filtrirbaren Niederschlag. Man erhält zu niedrige Resultate. Molybdän und Arsen geben bei beiden Modificationen keine Fällungen. Antimon giebt einen leicht, Wismuth und Blei geben mäfsig filtrirbare Niederschläge. Quecksilberoxydul giebt einen schliefslich grau gefärbten Niederschlag, der sich leicht filtriren läfst. Quecksilberoxyd giebt keine Fällung nach der Titration. Uran giebt mit Natriumcarbonat keine Fällung, mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich nicht löst nach Zusatz von Cyanid, wenn das Cyanid nicht gröfsere Mengen Carbonat enthält; derselbe ist ziemlich schwer zu filtriren. Die Untersuchungsresultate sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. *Trennung und Bestimmung von Kupfer.* Bei der Trennung des Kupfers von anderen Elementen durch Fällung als Subsulfocyanid durch schweflige Säure und Sulfocyanid verwendet Hugo Tamm (Chem. News 24, 91; Crookes, Select. Methods p. 264) eine Mischung von gleichen Theilen Sulfocyanid und Natron- oder Ammoniumbisulfit. Die Schwierigkeiten liegen bei dieser Methode

in der Filtration und dem nachfolgenden Trocknen; dieselben lassen sich vermeiden, wenn der Kupferniederschlag durch ein Asbest- oder Papierfilter decantirt wird, in wenig concentrirter Salpetersäure und 20 ccm Salzsäure durch kurzes Kochen gelöst wird; dadurch wird das Kupfer und die etwa anhaftende schweflige Säure oxydirt und werden die Cyanverbindungen zersetzt. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, darauf damit im Ueberschufs versetzt und wie üblich titrirt. Die Beleganalysen hierüber folgen in weiteren Veröffentlichungen. *Hf.*

George L. Heath. Improvements in the colorimetric test for copper [1]). — Verfasser giebt einige Verbesserungen der Heine-schen „Blauprobe", die er in längerer Praxis bewährt gefunden hat bei der Untersuchung kupferarmer, aber an Kieselsäure, Eisenoxyden, Thonerde und Kalk reicher Materialien. Man kann sehr haltbare Vergleichsflüssigkeiten (Typen) herstellen, wenn man zum Lösen des Kupfers Schwefelsäure anstatt Salpetersäure verwendet, den Ueberschufs des Ammoniaks so grofs wählt, dafs ein klares, neutrales Blau erhalten wird und diese Vergleichsflüssigkeit in farblosen Glasflaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen aufbewahrt. Man löst etwas über 0,3 reines Kupfer in 5 ccm Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) und 5 ccm Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) und verdampft die Lösung so lange, bis sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Abkühlen fügt man 25 ccm Wasser und starkes Ammoniak in genügendem Ueberschufs hinzu, bis eine klare Lösung erhalten wird. Man stellt darauf wenigstens 3 Liter verdünntes Ammoniak (1 Vol. Ammoniak, 6 Vol. Wasser) her und verdünnt die Kupferlösung so lange, bis 1 ccm der Flüssigkeit genau 0,0025 g Kupfer enthält. Von dieser Flüssigkeit mifst man genau diejenigen Mengen ab, die zur Herstellung einer Farbenscala von 0,10 bis 1,30 Proc. Kupfer nothwendig sind und füllt jede Lösung mit dem verdünnten Ammoniak auf 200 ccm auf. Diese Typen werden in grofsen cylindrischen Flaschen von dünnem, farblosem Glas mit gut schliefsendem Glasstopfen an einem kühlen Orte, vor directem Sonnenlicht geschützt, aufbewahrt. Die Flaschen haben eine gleichmäfsige lichte Weite von $1^3/_4$ Zoll und haben in einer Höhe von 6 Zoll vom Boden eine Marke 200 ccm. Das zu untersuchende kupferarme Material wird so fein gemahlen, dafs es vollständig durch ein 100-Maschensieb geht. Man verwendet zur Analyse 2,5 g oder, wenn mehr als 1,2 Proc. Kupfer vorhanden sind, 1,25 g Substanz, giebt dieselbe in eine Porcellan-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 24—31.

schale von $4^1/_2$ Zoll oberem Durchmesser, feuchtet mit Wasser an, fügt 15 ccm Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) hinzu und erwärmt über einem Drahtnetz, bis die Schale mit rothen Dämpfen gefüllt ist. Wenn die Zersetzung vollständig und alles Kupfer gelöst ist, fügt man 5 ccm Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) hinzu und erhitzt die bedeckte Schale auf einem Drahtnetze so lange, bis die Salpetersäure fast vertrieben ist und die Masse zu einem weichen Teig geworden ist. Hierdurch wird die Kieselsäure abgeschieden und das Kupfer in Sulfat verwandelt. Verfasser giebt dann neben zwei anderen Methoden die folgende an, die er als die bessere bezeichnet: Zu dem Inhalt der Schale giebt man 70 ccm Wasser, rührt zur Lösung des Kupfersulfates um und fügt schnell einen Ueberschufs (meist 30 ccm) von Ammoniak hinzu, filtrirt durch ein 15 cm - Filter und wäscht zweimal mit je 10 ccm verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak zu 10 Thln. Wasser) aus. Den Niederschlag spült man unter Zuhülfenahme eines Glasstabes mit 50 ccm Wasser in die Schale zurück, ohne das Filter zu beschädigen. Man setzt nun tropfenweise Schwefelsäure bis zur Lösung des Niederschlages hinzu, fällt nochmals mit 20 bis 25 ccm Ammoniak (0,9 spec. Gew.) und verfährt weiter wie oben. Nachdem die Filtrate mit verdünntem Ammoniak in der Flasche auf 200 ccm aufgefüllt und umgeschüttelt sind, vergleicht man die Farbe mit der der Typenscala und kann so den Gehalt bis auf 0,03 Proc. genau feststellen. Die Methode ist am brauchbarsten, wenn der Kupfergehalt nicht über 2 Proc. beträgt. Die angeführten zahlreichen Beläge zeigen gute Uebereinstimmung mit den elektrolytischen Kupferbestimmungen. *Bm.*

F. Foerster und O. Seidel. Zur Kenntnifs der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen [1]. — Bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen findet häufig die Bildung von Kupferoxydul an der Kathode statt. Die Verfasser führen nun den Nachweis, dafs der elektrische Strom unter geeigneten Umständen Cupriionen in Cuproionen umzuwandeln vermag. So können bei Luftabschlufs und einer Temperatur von 100° durch neutrale oder sehr schwach saure Kupfersulfatlösungen relativ beträchtliche Ströme geschickt werden, ohne dafs Kupfer zur Abscheidung gelangt. So an Cuproionen angereicherte Lösungen scheiden beim Abkühlen Kupfer in Krystallflitterchen aus, ein Vorgang, der durch die Gleichung $2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$ wiedergegeben werden kann. Diese Gleichung charakterisirt einen Gleichgewichtszustand; wird die Gleichgewichts-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 14, 106—140.

concentration der Cuproionen überschritten, so scheidet sich metallisches Kupfer aus. Diese secundäre Ausscheidung bei der Elektrolyse ist auch sehr charakteristisch unterschieden von der wirklich elektrolytischen Abscheidung. Letztere vollzieht sich gleichmäfsig über die Elektrodenfläche, während die Secundärausscheidung verstreute, oft wohlausgebildete Kryställchen liefert. Ein weiterer Beweis für die Existenz dieser Secundärausscheidung ist die Löslichkeit von Kupfer in Kupfersulfatlösung bei höherer Temperatur. Ein zugeschmolzenes Verbrennungsrohr mit Kupfersulfatlösung, das in seinem oberen Theile eine Kupferspirale enthielt und dort auf etwa 200° erhitzt wurde, enthielt nach mehrstündigem Erwärmen in seinem unteren Theile Krusten schöner Kupferkrystalle, so dafs eine Art von Umkrystallisiren des Kupfers stattgefunden hatte. Bei hohen Stromdichten tritt, wohl in Folge zunehmender Hydroxylconcentration, eine weit lebhaftere Bildung von Kupferoxydul ein. Die Bildung des schwammigen schwarzen Kupfers ist an das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoff gebunden. Aus den Resultaten der Arbeit werden Folgerungen für die Fehlerverminderung des Kupfervoltameters und die elektrolytische Kupferraffinerie gezogen. *Bs.*

A. Joannis. Sur l'existence d'un sulfate cuivreux[1]). — Die Anzahl der bekannten Cuprosalze ist sehr gering, da bei der Einwirkung von Kupferoxydul und Säuren sich Kupfer und das entsprechende Cuprisalz bildet, während Cuprisalze beim Schütteln mit metallischem Kupfer nicht zu Cuprosalzen reducirt werden. Dagegen gelangt man leicht zu Cuprosalzen, wenn man in eine Cuprisulfatlösung fein vertheiltes Kupfer bringt und Kohlenoxyd einleitet. Als Reductionsmittel wirkt hierbei nicht das Kohlenoxyd, sondern das Kupfer; das Kohlenoxyd dient nur dazu, mit dem Cuprosulfat eine Verbindung zu bilden und dadurch die Entstehung des Cuprosulfates zu befördern. Bringt man dagegen in eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung Kupfer und Kohlenoxyd, so wirkt das letztere reducirend, wie daraus hervorgeht, dafs die Reduction zu Cuprosalz auch ohne Gegenwart von metallischem Kupfer erfolgt, während sich in der Lösung Ammoniumcarbonat befindet. Durch Verdampfen in einer Kohlenoxydatmosphäre werden die Cuprosalze wahrscheinlich zu isoliren sein. *Hz.*

C. Ullmann[2]) bestimmte in einer Arbeit über den *Einflufs der Zeit auf den Kathodenvorgang bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösung* die Zeit, welche bei Anwendung relativ hoher Strom-

[1]) Compt. rend. 125, 948—950. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 516—521.

stärken vom Stromschlufs bis zum Auftreten des rothbraunen bis schwarzen, pulverigen oder schwammigen Kupferniederschlages verläuft. Der benutzte Apparat gestattete durch Anwendung horizontaler Elektroden, sowie durch möglichste Ruhe eine störende Mischung der Flüssigkeitsschichten während der Elektrolyse fast ganz auszuschliefsen. Ferner wurde die Stromdichte sorgfältig constant erhalten. Wegen der Schwierigkeiten, welche die genaue Beobachtung des ersten Auftretens des schwarzen Niederschlages verursachte, wurde die der Schwarzfärbung der Kathode kurz vorangehende, nahezu plötzliche Spannungssteigerung als Endreaction angesehen. Es ergab sich nun für die nämliche Lösung bei verschiedener Stromstärke das Product der Stromstärke und der Quadratwurzel aus der Zeit als nahezu constant, und zwar gilt dies auch für sehr starke Verdünnung ($m = 0{,}01$). Ferner erwiesen sich diese Constanten den Concentrationen nahezu proportional. *Wy.*

A. Hollard[1]) gab eine ausführliche Anleitung zur *elektrolytischen Bestimmung des Kupfers und der Verunreinigungen im Handelskupfer.* Die auf 350 ccm verdünnte Lösung von 10 g Rohmetall in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 40 ccm Salpetersäure von 36° B. wird unter Anwendung eines Platinconus von 63 mm Höhe, 18 mm oberem und 45 mm unterem Durchmesser als Kathode und einer Platindrahtspirale als Anode mit einem Strome von 0,3 Amp. elektrolysirt. Nach zwei bis drei Tagen ist die Elektrolyse beendet. Der mit Alkohol gewaschene, bei 90° getrocknete Kathodenniederschlag enthält die gesammte Menge des Kupfers und des Silbers, welches letztere besonders bestimmt und dann in Abzug gebracht wird. Die vom Kupfersilberniederschlag abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgedampft, mit Salzsäure aufgenommen und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die gebildeten Sulfide zieht man mit Schwefelammon aus, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf und bestimmt das Arsen in der Lösung als Ammonmagnesiumarseniat. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate vom letzteren wird das Antimon als Sulfid gefällt, in Schwefelnatriumlösung gelöst und aus dieser Lösung nach Zusatz von Natriumcarbonat elektrolytisch mittelst eines Stromes von 0,18 Amp. gefällt. Zur Bestimmung des Nickels und Kobalts (sowie des Eisens) dient das Filtrat vom Schwefelarsen und -antimon, welches nach Verjagen

[1]) Compt. rend. 124, 1003—1005, 1063—1065.

des Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisens vom letzteren mittelst Ammoniak befreit und nach eventuellem Zusatz von Ammonsulfat mit einem Strome von 0,48 Amp. elektrolysirt wird. Das Silber wird aus der salpetersauren Lösung des Rohkupfers oder des zuerst erhaltenen Kupfersilberniederschlages als Chlorsilber gefällt und aus der Lösung dieses letzteren in 2 proc. Cyankaliumlösung mittelst eines Stromes von 0,025 bis 0,035 Amp. elektrolytisch niedergeschlagen. Das Blei wird durch Elektrolyse einer auf 350 ccm verdünnten Lösung von 10 g Rohkupfer in 50 ccm Salpetersäure von 36° B. mittelst eines Stromes von 0,3 Amp. als Superoxyd bestimmt, wobei man den oben erwähnten Platinconus als Anode und die Spirale als Kathode benutzt. Das erhaltene Superoxyd mufs nach dem Waschen eine halbe Stunde bei 120° getrocknet werden. Die elektrolytischen Fällungen des Antimons, des Nickels und Kobalts, des Silbers und des Bleies beanspruchen je 12 Stunden. — Derselbe[1]) beschrieb im Anschlusse hieran auch den Gang *der Analyse von Bronzen und von Messing auf elektrolytischem Wege*, welche wesentlich auf den gleichen Methoden basirt. *Wy.*

B. Neumann[2]) arbeitete über *die Elektrolyse von Kupfer-Nickel-Legirungen*, in der Absicht, die Anwendbarkeit der Elektrolyse auf die industrielle Verarbeitung der aus gewissen, z. B. kanadischen Nickelerzen, erhaltenen Legirung gleicher Theile Kupfer und Nickel zu prüfen. Gegossene Platten aus dieser Legirung dienten als Anoden, Kupferbleche als Kathoden; der Elektrolyt bestand aus einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten concentrirten Kupfersulfatlösung; es erwies sich als nothwendig, den Elektrolyten durch Circulation in beständiger Bewegung zu halten und ihn auf mindestens 20°, am besten ca. 30° zu erwärmen; die Spannung liegt zweckmäfsig bei ca. 0,4 Volt. Aus einer während 32 Stunden fortgesetzten Versuchsreihe, bei welcher die Zusammensetzung und das specifische Gewicht des Elektrolyten, die Gewichte der Elektroden und die Stromdichte stündlich festgestellt wurden, ergab sich, dafs bei einer Badspannung von höchstens 0,5 Volt anfänglich reines Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen wird, während das Nickel (und das in der ursprünglichen Legirung in kleiner Menge vorhandene Eisen) in den Elektrolyten geht und darin gelöst bleibt. Mit dem Fortgang der Elektrolyse reichert sich der Elektrolyt an Nickel an, während sein Kupfer-

[1]) Compt. rend. 124, 1451—1453. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 287, 334; Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 728.

gehalt abnimmt. Dementsprechend wächst der Widerstand des Bades, und die Ausbeute an ausgeschiedenem Kupfer sinkt. Gleichzeitig verschlechtert sich der Kupferniederschlag auch qualitativ, so dafs die Elektrolyse praktisch bei einem gewissen Punkte abgebrochen werden mufs, ehe noch der Elektrolyt vollständig entkupfert ist. Die von anderer Seite behauptete völlige Trennung des Kupfers vom Nickel unter Benutzung einer Legirung beider Metalle als Anode ist praktisch unmöglich. Die völlige Entkupferung der Lauge kann nur durch Ersatz der als Anode dienenden Legirung durch eine Anode aus reinem Nickel oder durch Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff erfolgen. Dieser letztere Weg ist der praktisch mehr zu empfehlende, da die elektrolytische Fällung des Kupferrestes wegen der dabei erfolgenden starken Wasserstoffentwickelung und wegen der schlechten Beschaffenheit der abgeschiedenen Kupfer zu unrationell ist. Das in der schliefslich erhaltenen kupferfreien Nickellösung noch enthaltene Eisen läfst sich daraus durch Einblasen von Luft auch in der Wärme nicht entfernen. *Wy.*

Alf. Riche. Essai des alliages de cuivre et de nickel[1]). — 1 bis 2 g der Legirung werden in möglichst wenig Salpetersäure durch Erwärmen auf einem Sandbade gelöst, dann die Lösung mit Wasser verdünnt und nun unter Zusatz von fünf bis sechs Tropfen zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und wieder zur Trockne verdampft. Letztere Operation wird so lange wiederholt, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Schliefslich wird der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst und hierin das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen und so bestimmt. Die vom Kupfer befreite Lösung wird mit einem Ueberschufs von Ammoniak (12 bis 15 ccm) versetzt und zur Bestimmung des Nickels der Elektrolyse mit drei Daniell'schen Elementen unterworfen. Statt der letzteren kann man auch ein Bunsen- oder Dulaurierelement oder thermoelektrische Säulen verwenden, allerdings dauert der Versuch hierbei länger. *Hf.*

Titus Ulke. Bestimmung von Kupfer und Nickel in Kupfer-Nickelstein[2]). — 5 g gepuverter Kupfer-Nickelstein wurden in einem Becherglase mit 2,5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 10 bis 15 ccm Salzsäure übergossen, erwärmt, nach zehn Minuten mit 5 ccm Salpetersäure versetzt und schliefslich zur Trockne verdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die auf 100 ccm verdünnte

[1]) J. Pharm. Chim. 3, 300—303. — [2]) Chemikerzeit. 21, Rep. 60.

Lösung mit fünf bis acht Tropfen Salpetersäure und elektrolysirt über Nacht mit 0,25 Amp. Nach einer Prüfung mit Schwefelwasserstoff darauf, ob alles Kupfer aus der Lösung entfernt ist, wird der Kupferniederschlag getrocknet und gewogen. Die rückständige Nickellösung wird mit Natriumsuperoxyd oxydirt und im Kochen Eisen durch Ammoniak ausgefällt. Der Eisenniederschlag wird mehrere Male gelöst und gefällt. Die Nickellösung wird auf 200 ccm eingedampft, stark mit Ammoniak übersättigt, auf 70° erwärmt und mit 2 Amp. eine bis anderthalb Stunden elektrolysirt. Zur Erkennung des Endes benutzt man Schwefelwasserstoff. Das abgeschiedene Mittel wird gewaschen, getrocknet und gewogen.

Hf.

A. Hollard. Analyse von Bronzen und Messing auf elektrolytischem Wege[1]). — *I. Bronze. Bestimmung des Kupfers:* 5 kg der Legirung werden mit 25 ccm Salpetersäure von 36° Bé. und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure behandelt, auf 350 ccm mit Wasser aufgefüllt und die Flüssigkeit längere Zeit bis fast zum Kochen erhitzt; dabei sammelt sich das ungelöst bleibende Zinn am Boden des Gefäfses. Die klare Flüssigkeit kann nun nach den früheren Angaben elektrolysirt werden. *Bestimmung des Zinns:* Die kupferfreie Flüssigkeit wird im Sandbade so weit eingedampft, dafs sie nur einige Tropfen Schwefelsäure enthält, dann mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt; das Schwefelzinn wird in einer concentrirten Chlornatriumlösung gewaschen, in gelbem Ammoniumsulfhydrat gelöst und diese Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 9 g in Wasser gelöstem Kaliumchlorat und überschüssiger Salzsäure behandelt, die Lösung wiederum eingedampft und der Rückstand nun mit 30 ccm Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen; die Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat mit 30 g Ammoniumoxalat versetzt, auf 350 ccm aufgefüllt, auf 90° erhitzt und elektrolysirt. Die Stromstärke betrug 0,7 Amp. Nach 12 Stunden ist die Fällung vollendet. *Bestimmung des Zinks*: Die kupfer- und zinnfreie Flüssigkeit wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, dann im Sandbade so weit eingedampft, dafs sie nur einige Tropfen Schwefelsäure enthält; das gebildete Zinksulfat wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, 15 ccm einer 10 proc. Ammoniumcitratlösung zugesetzt, ferner 9,4 ccm Essigsäure mit Ammoniak neutralisirt (= 13,8 g Ammoniumacetat) und 3 ccm

[1]) Bull. soc. chim. 17, 886—888.

Essigsäure. Die Flüssigkeit wird auf 350 ccm verdünnt und elektrolysirt. Die Stromstärke beträgt 0,6 Amp., die Versuchsdauer 12 Stunden. Wenn die Bronze Eisen enthält, so wird dieses mit dem Zink niedergeschlagen; es wird durch Kaliumpermanganat bestimmt. Das *Blei*, welches sich oft in Bronzen findet, wird in einer neuen Probe nach der früher angegebenen Methode elektrolytisch bestimmt. Das durch die Einwirkung der Salpetersäure entstehende Zinndioxyd schlägt sich nieder und stört so die elektrolytische Fällung des Bleies nicht. — *II. Messing.* Die Bestimmung des *Kupfers* erfolgt nach den früheren, die Bestimmung des Zinks und der Verunreinigungen nach den obigen Angaben. *Hf.*

M. Wickhorst. Analyse von Phosphorbronze, Phosphorkupfer, Phosphorzinn u. s. w. [1]). — Wenn es sich lediglich um die Bestimmung des *Phosphors* handelt, so behandelt man das Muster mit Königswasser, fügt später Wasser und überschüssiges Ammoniak hinzu, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man die Phosphorsäure durch Fällen mit Magnesiamixtur u. s. w. — Derselbe macht ferner Angaben über die vollständige Analyse der Phosphorbronze. Letztere wird mit Salpetersäure aufgeschlossen, der gewaschene Niederschlag von Zinnoxyd und Phosphorsäure geglüht und gewogen, sodann mit Soda und Schwefel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze nimmt man mit Wasser auf, fügt überschüssiges Ammoniak und Salmiak hinzu, um sodann die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur abzuscheiden und als Pyrophosphat zu wägen. Durch Abziehen derselben (Pentoxyd) von obigem Gewichte resultirt die Menge des Zinnoxyds, also auch diejenige des Zinns. Auch im Filtrate von der Zersetzung der Phosphorbronze mit Salpetersäure ist etwas Phosphorsäure enthalten, welche in einer anderen Probe der Substanz nach der Molybdänmethode u. s. w. ausgefällt und bestimmt werden kann. Das Filtrat vom Zinnoxyd und Phosphorpentoxyd wird mit Ammoniak nahezu abgestumpft, sodann mit Salpetersäure wieder angesäuert und in einer Platinschale mit eingesenktem Platinblech derart elektrolysirt, dafs sich das Blei als Peroxyd auf der Schale und das Kupfer als Metall auf dem Bleche niederschlägt. In der restirenden Flüssigkeit werden Eisen und Zink bestimmt, indem man mit Ammoniak und Schwefelammonium fällt, den Niederschlag glüht und das erhaltene Gemisch von Eisen- und Zinkoxyd wägt, sodann in Salzsäure löst, das Eisen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 396—398.

mit Ammoniak niederschlägt und das Gewicht des Eisenoxyds von demjenigen des obigen Gemenges abzieht. *Brt.*

L. Grünhut. Ueber das Vorkommen und die Bestimmung des Kupfers in organischen Substanzen[1]). — In diesem Berichte werden die Resultate von Untersuchungen K. B. Lehmann's mitgetheilt, welche theilweise unter Mitwirkung von E. Mock, A. Kant und Lang gewonnen worden waren. Es handelt sich um das in *Lebensmitteln* anzutreffende Kupfer. In dem Berichte werden ferner noch neuere Arbeiten von E. Mach und K. Portele und J. Brandl berücksichtigt. — Grünhut macht gelegentlich dieser Bearbeitung von Studien Anderer eigene Bemerkungen über die Bestimmung des Kupfers in *Conserven* und über den Kupfergehalt von destillirtem Wasser. *Brt.*

Frank Clowes and R. M. Caven. The action of magnesium on cupric sulphate solution[2]). — Magnesium scheidet aus Kupfersulfatlösungen Kupfer, Kupferoxydul und Wasserstoff aus, bei grofser Verdünnung der Kupfersulfatlösung fallen auch basische Salze. Die Verfasser nehmen eine Umsetzung nach der Gleichung $2\,Mg + 2\,CuSO_4 + H_2O = 2\,MgSO_4 + Cu_2O + H_2$ als die ursprüngliche Reaction an. *v. Lb.*

E. G. Bryant. Precipitation of copper by magnesium[3]). — Verfasser stellte Versuche an über die Einwirkung von Magnesiummetall auf Lösungen von Kupfersalzen. Er fand, dafs in keinem Falle durch Magnesium die theoretische Menge Kupfer niedergeschlagen wird. Die besten Resultate, ca. 70 Proc. Kupfer, werden erhalten bei Benutzung heifser, concentrirter Lösungen. *Mt.*

J.-B. Senderens. Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium. Réponse aux remarques de M. Tommasi[4]). — Es handelt sich um Prioritätsreclamationen. Neue Thatsachen werden nicht erwähnt. *Hz.*

M. D. Tommasi. Remarques relatives à la note de M. Senderens, intitulée „Recherches sur les précipitation métalliques"[5]). — Prioritätsreclamation, betreffend die Beschreibung der Wirkung des Aluminiums auf eine Kupferchlorürlösung. *Bs.*

J. K. Haywood. Kupferchlorür[6]). — Von Lescoeur[7]) wird die Beobachtung mitgetheilt, dafs Kupferchlorür bei der Behandlung mit Wasser in Kupferoxydul und Salzsäure zerfällt, und zwar ist beim mehrfachen Auswaschen des frisch gefällten Kupfer-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 36, 51—57. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 184, S. 221—224. — [3]) Chem. News 76, 30—31. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 17, 584—585. — [5]) Daselbst, S. 440—441. — [6]) J. physic. Chem. 1, 411—413. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 2, 97.

chlorürs die im Wasser zurückbleibende Säuremenge stets nahezu die gleiche, bis das gesammte Chlorür in Oxydul umgewandelt ist. Den Grund dieser eigenartigen Erscheinung giebt Lescoeur nicht an. Haywood weist nun darauf hin, dafs hier ein interessanter Fall chemischer Gleichgewichtszustände vorliegt. Das System enthält drei Componenten und, sobald Kupferoxydul gebildet wird, vier Phasen: Chlorür und Oxydul in festem Zustande, Lösung und Wasserdampf. Bei einer gegebenen Temperatur kann also nur eine bestimmte Concentration der Lösung den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen. Haywood wiederholte die Lescoeur'schen Versuche in folgender Weise. Eine Portion Kupferchlorür wurde mit einer Menge reinen Wassers in einer Flasche längere Zeit im Thermostaten bei 30° digerirt. Nach Ablauf von 20 Minuten wurde das Wasser abgegossen und durch neues ersetzt. Dasselbe wurde nach Verlauf einiger Minuten mehrere Male wiederholt. Die folgenden Zahlen geben die in jedem Falle nöthigen Cubikcentimeter einer $^1/_{100}$-normalen Lösung von Kaliumcarbonat, die zur Neutralisation von je 10 ccm des Waschwassers erforderlich waren.

42,13 . 8,75 . 8,73 . 8,78
11,0 . 13,1 . 12 . 11

Dafs die Zahlen nicht genügend constant waren, lag daran, dafs das System nicht Zeit gehabt hatte, sich wieder ins Gleichgewicht zu setzen. Als die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Neufüllungen der Flasche auf 40 Minuten ausgedehnt wurden, erhielt Haywood die Reihe:

9,6 9,3 9,2 9,3 9,5,

die den Erfordernissen der Theorie sehr gut entspricht, indem sie die Constanz der Säureconcentration schlagend erweist. *R.*

H. Baubigny et P. Rivals. Étude de l'action du permanganate de potassium sur le bromure cuivrique[1]). — Wenn man zur Lösung eines Alkalibromids Kupfersulfat und Kaliumpermanganat setzt, so wird nach dem Eindunsten das ganze Brom frei, während unter den gleichen Umständen die Chloride unzersetzlich sind[2]). Die Untersuchung des Verdunstungsrückstandes ergiebt einen unlöslichen Körper von der Zusammensetzung $5\,SO_3 + 21\,CuO + 8\,MnO_2 + 18\,H_2O$, in welchem die gesammte Schwefelsäure in Form eines basischen Kupfersulfats gebunden ist. Am wahrscheinlichsten ist die Existenz eines tetrabasischen Salzes $SO_3CuO\,.\,3\,Cu(OH)_2$. Der unlösliche Rückstand mufs dann als $5\,[SO_3.CuO\,.\,3\,Cu(OH)_2] + [8\,MnO_2 + CuO + 3\,H_2O]$ betrachtet werden, wo-

[1]) Compt. rend. **124**, 954—956. — [2]) Daselbst, S. 859.

bei die zweite Hälfte das Kupfersalz $Cu(Mn_4O_{10}H_3)_2$ darstellt, welches stets bei der Oxydation organischer Körper durch Kaliumpermanganat entsteht. Die Reaction zwischen Alkalibromid, Kaliumpermanganat und Kupfersulfat in wässeriger Lösung ist also in folgender Weise zu formuliren: $24\,KBr + 8\,KMnO_4 + 21\,CuSO_4 + 18\,H_2O = 12\,Br_2 + Cu(Mn_4O_{10}H_3)_2 + 5\,[SO_3 . CuO + 3\,Cu(OH)_2] + 16\,K_2SO_4$. Arbeitet man mit reinem $CuBr_2$, so wird nicht das gesammte Brom frei gemacht, da sich das schwer lösliche Oxybromid, $CuBr_2 . 3\,Cu(OH)_2$, bildet, was aber durch Zusatz eines Ueberschusses irgend eines löslichen Kupfersalzes vermieden werden kann. Es erscheint auch zweckmäfsig, stets mit einem Ueberschufs von Kaliumpermanganat zu arbeiten, um eine schnellere und vollständigere Oxydation zu bewirken. *Hz.*

B. Brauner[1]) untersuchte die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kupfersalzlösungen.* Angewandt wurden wässerige Lösungen von Kupferchlorid resp. Sulfat; die Variationen der Versuche bestanden in gröfserer oder geringerer Verdünnung, stärkerem oder schwächerem Ansäuern, Anwendung gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, eines langsameren oder rascheren Stromes von Schwefelwasserstoff. Es zeigte sich, dafs 1. der ursprüngliche Niederschlag immer bestand aus Kupfer, gebundenem Schwefel und freiem, beigemengtem Schwefel, Cu : S = 1 : 1; 2. nach dem Waschen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. f. enthält der Niederschlag niemals Kupfer und Schwefel im Verhältnifs 1 : 1, entspricht also auch nicht der Formel CuS; 3. in diesem so behandelten Niederschlage variirt das Verhältnifs von Cu : S gemäfs der allgemeinen Formel $Cu_n S_{(n-x)}$, $X < \frac{1}{2} n$, d. h. seine Zusammensetzung schwankt zwischen CuS und Cu_2S; der Niederschlag besteht daher nicht immer aus Thomsen's Cu_4S_3[2]); 4. u. A. ergaben die Analysen die Formeln $5\,CuS . 2\,Cu_2S$, $3\,CuS . Cu_2S$, $2\,CuS . Cu_2S$ etc. — Wahrscheinlich bilden sich in der ersten Phase der Reaction Verbindungen, $Cu_{(a+b)}S_a X_{2b}$ ($X = Cl$, $\frac{1}{2}SO_4$ u. s. w.), die weiterhin zerfallen: $Cu_{(a+b)}S_a X_{2b} = b\,CuX_2 + b\,Cu_2S + (a-2)\,CuS + b\,S$, so dafs bei vollständiger Fällung des Kupfers ein Gemisch von Cuprisulfid und Cuprosulfid unter Beimischung von freiem Schwefel sich bildet. *Sm.*

John B. Coppock. The interaction of Hydrogen Sulphide and Copper Salts[3]). — Der Verfasser hatte früher angegeben, dafs bei der Fällung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht

---

[1]) Chem. News 74, 1918—1999. — [2]) JB. f. 1878, Anorg. Chem. — [3]) Chem. News 76, 231—232.

das Sulfid CuS, sondern ein Körper von der Formel Cu_4S_3 ausgefällt wird. Durch vorsichtiges Zusammengiefsen einer salpetersauren Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstofflösung ist es dem Verfasser jetzt gelungen, einen Körper zu erhalten, der aus CuS und Schwefel besteht, und aus welchem der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Dieses Resultat wird so erklärt, dafs zunächst Verbindungen nCuS.H_2S entstehen, die unter Schwefelwasserstoffabgabe in $(CuS)_n$ übergehen. *Hz.*

Delia Stickney. The reduction of copper sulphide[1]. — Schwefelkupfer läfst sich leicht zu Kupfer reduciren, wenn man es den Flammengasen eines Bunsenbrenners aussetzt. Es wird auch der Beweis erbracht, dafs das entstehende Product nicht Kupferoxydul, sondern wirklich Kupfer ist. Der Versuch soll als Vorlesungsversuch dienen. *v. Lb.*

Vigouroux. Sur le siliciure de cuivre[2]. — Verfasser hat die Verbindungen des Kupfers mit Silicium, die schon Berzelius in den Händen hatte und die später von Delville und Carou genauer untersucht sind, neu studirt. Wurden im elektrischen Ofen die beiden reinen Metalle erhitzt, so war nach einigen Minuten die Verbindung vollzogen und erfüllte als dauernd homogene Flüssigkeit den Ofen. Die Mischung mit 5 Thln. Si besitzt sehr reinen Metallglanz. Ihr frischer Bruch ist weifslich, wird aber an der Luft schnell gelblich und trübe. Sie ist sehr ductil und läfst sich leicht mit dem Hammer platt drücken. Die Mischung mit 10 Thln. ist auf frischen Bruchstellen hellgrau und wird an der Luft langsam röthlich und ist bedeutend härter und weniger geschmeidig. Die Mischung mit 15 Thln. Si ist stahlgrau, noch unbeständig an der Luft, sehr hart und spröde. Alle diese Mischungen haben das Gemeinsame, dafs sie beim Behandeln mit Säuren ein Kupfersalz und ein Kieselsäureskelett geben, sie sind demnach frei von metallischem Silicium und vollkommen homogen. Von einem Gehalte von 20 Proc. Silicium werden dagegen die Mischungen heterogen, während die Härte und die Sprödigkeit zunimmt. Die Bruchfläche zeigt glänzende, blau reflectirende Facetten, die sich deutlich von der weifslichen Grundmasse des Schmelzflusses abheben. Bei weiterer Steigerung des Siliciumgehaltes werden die Lamellen gröfser und die Mischungen spröder. Diese Mischungen lösen sich nicht mehr unter blofser SiO_2-Abscheidung, sondern es bleiben auch schwärzliche Lamellen von

[1]) Amer. Chem. J. 18, 502—504. — [2]) Compt. rend. 122, 318—319.

metallischem Silicium zurück. — Zu einem Silicid von bestimmter Zusammensetzung gelangte Verfasser durch Anwendung sehr starker Hitze, wobei der Ueberschuſs des Kupfers verdampft. In den Drusenräumen des Regulus fand man dann Krystalle, die der Formel $SiCu_2$ entsprachen. Das Kupfersilicid ist sehr hart und spröde und verändert an der Luft das stahlgraue Aussehen der Bruchfläche bald in eine röthliche Nüance. Die Dichte beträgt bei 18° 6,9. Es löst Silicium und scheidet es bei der Abkühlung in Blättchen ab. Die Halogene wirken unter lebhaftem Erglühen des Silicids ein. Trocken wirkt Sauerstoff erst bei Rothgluth unter Bildung von Silicat, feucht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Chlorwasserstoffgas liefert Metallchlorid und Silicochloroform. — Wasserdampf wird reducirt. Anfangs wirken Säuren sehr energisch ein, doch die auſser dem Metallsalz gebildete SiO_2 hindert die Reaction. Durch Kalilauge wird das Silicid geschwärzt, während die geschmolzenen Alkalien es vollkommen aufschlieſsen. *Mr.*

J. M. van Bemmelen. Das Hydrogel und das krystallinische Kupferhydroxyd[1]). — Wenn man eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat mit verdünnten Alkalien fällt und schnell auswäscht, so erhält man blaue bis grüne Niederschläge von wasserhaltigem Kupferoxyd, die das Wasser sehr lange festhalten. Läſst man diese Niederschläge über Schwefelsäure wechselnder Concentration stehen, so ergeben die Dampfspannungen, daſs das Wasser continuirlich abgegeben wird, bis der Rückstand die Zusammensetzung $CuO.H_2O$ besitzt. Dagegen war ein Hydrat $CuO.2H_2O$, wie es Spring und Lucion angeben, nicht nachweisbar. Der Proceſs der Abgabe von Wasser an trockene Luft ist nicht umkehrbar, wie die continuirliche Gestalt der Spannungscurven beweist. Die entwässerten Niederschläge nehmen zwar wieder Wasser auf, aber ohne bei gleicher Dampfspannung die ursprünglich vorhandenen Hydrate zu regeneriren. Erklärt werden diese Erscheinungen dadurch, daſs das Hydrat $CuO.H_2O$ das Wasser durch Adsorption festhält, allmählich aber eine Umlagerung erleidet, wodurch seine Fähigkeit, Wasser zu adsorbiren, verändert wird. Die krystallinischen Hydrate des Kupferoxyds sind beständige Körper und entsprechen der constanten Zusammensetzung $CuO.H_2O$. Der Verfasser hat auch amorphe Substanzen derselben Zusammensetzung dargestellt, die in ihrer Adsorptionsfestigkeit der krystallisirten Verbindung sehr nahe stehen. *Hz.*

---

[1]) Arch. néerland. 30, 1—24; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 279.

Paul Sabatier. Sur divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun[1]). — Für diejenigen basischen Salze, die sich direct aus den Oxyden oder Hydroxyden bei Berührung mit den Lösungen der entsprechenden neutralen Salze bilden, wird der Name „principielle basische Salze" vorgeschlagen. Von solchen Salzen werden folgende beschrieben: $Cu(NO_3)_2 . 3 CuO . 3 H_2O$; $CuCl_2 . 3 CuO . 3 H_2O$; $CuBr_2 . 3 CuO . 3 H_2O$; $Cu(ClO_3)_2 . 3 CuO . 3 H_2O$; $CuS_2O_6 . 3 CuO . 3 H_2O$; $CuSO_4 . 3 CuO . 4 H_2O$; $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 2 CuO . 2 H_2O$. Mit Ausnahme des Acetats enthalten diese Salze sämmtlich vier Atome Kupfer, entsprechend der Gruppe Cu_4O_3. Dieselbe Gruppe ist auch in dem braunen Kupferhydroxyd enthalten, das durch Wasserabgabe langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei 100° aus dem blauen Hydroxyd entsteht und der Formel $Cu_4O_3(OH)_2$ entspricht. Die beschriebenen basischen Salze entstehen sämmtlich beim Zusammenbringen von den entsprechenden Neutralsalzlösungen mit dem braunen Hydroxyd. *Hz.*

T. Savage. Copper sulphate, impts. in the production of[2]). — Kupfer wird in einem durch Dampfröhren erhitzten Becken mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,20 behandelt, zu der die Hälfte ihres Gewichtes Natriumnitrat gesetzt ist. Die Lösung soll so schneller als in Schwefelsäure allein vor sich gehen. Wenn die Lösung mit Kupfer gesättigt ist, läfst man das Kupfersulfat auskrystallisiren. *Hz.*

Hoege. Perfectionnement dans la préparation du sulfate de cuivre et dans l'extraction des métaux précieux du cuivre métallique et des composés cuivreux, par un système continu[3]). — Die kupferhaltigen Massen werden der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure und eines Stromes von Wasserdampf und Luft ausgesetzt. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt durch Fällung die Metalle, durch Krystallisation das Kupfersulfat. *Hz.*

James Hendrick. Experiments with bordeaux mixture as a preventive against potato disease[4]). — Verfasser berichtet über Versuche mit Bordeauxmischung, worunter eine Fällung von Kupfervitriollösungen durch einen Ueberschufs von Kalk verstanden wird. Man benutzt zweckmäfsig nicht den grünen Niederschlag, der beim Zusatz von wenig Kalk ausfällt, sondern das blaue Hydroxyd. Die Mischung wird mit Erfolg gegen viele Pflanzenkrankheiten angewendet, auch gegen die durch Phytophthora infestans verursachte Kartoffelkrankheit. *Hz.*

---

[1]) Compt. rend. **125**, 101—104. — [2]) Engl. Pat. Nr. 21953; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. **16**, 738. — [3]) Franz. Pat. Nr. 256136; Ref.: Monit. scientif. [4] **11**, 7. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **15**, 332—335.

Alfred Zucker. Die Beeinflussung der Pflanzen durch die Kupfervitriolbrühe [1]). — Verfasser giebt zunächst einen geschichtlichen Ueberblick über die von Weinbauern angewandte Kupferhydroxydkalkmischung, die unter dem Namen *„Bordeauxbrühe"* zur Bekämpfung des Mehlthaues und der Peronospora benutzt wird. Von den verschiedenen Vorschriften, die zur Bereitung der Bordeauxbrühe dienen können, empfiehlt Verfasser die folgende: 8 Thle. frisch gebrannter Kalk werden gelöscht und mit Wasser auf 250 Thle. verdünnt, wobei die gröberen Verunreinigungen des Kalkes entfernt werden. Alsdann giebt man eine Auflösung von 15 Thln. Kupfervitriol in 200 Thln. Wasser unter Umrühren zu der Kalkbrühe und ergänzt das Gemisch auf 500 Thle. mit Wasser. Für die Güte der Bordeauxbrühe ist die Benutzung eines frisch gebrannten fetten Kalkes wichtig. In dem Filtrate der frisch bereiteten Brühe ist Kupfer kaum nachweisbar, wohl aber in dem der älteren Brühe. Um Brandstellen zarter Blätter, die beim Bespritzen mit der Brühe auftreten können, zu verhüten, empfiehlt Verfasser einen Zusatz von 300 g Zucker auf 10 Liter Brühe. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich weiterhin, dafs die Bordeauxbrühe fördernd auf die Chlorophyllbildung, Assimilation und Transpiration der hoch entwickelten Pflanzen wirkt, dafs aber andererseits das Kupfer des Blattüberzuges nicht in das Blatt selbst eindringt. *Tr.*

S. Sabbatani. Alcune osservazioni sul solfato e sul cloruro cupro-ammonico [2]). — In der sehr ausführlichen Arbeit werden die Darstellungsweisen und Eigenschaften des Cuproammoniumsulfats, $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, und des Cuproammoniumchlorürs, $CuCl_2 + 4NH_3 + 2H_2O$, beschrieben. Zwischen 100 und 125° verlieren beide Körper ihr Krystallwasser und 2 Mol. Ammoniak. Das Chlorid ist viel unbeständiger als das Sulfat. Beim Stehen des Chlorids über Kalkoxyd in Gegenwart von Ammoniak entsteht ein unbeständiger Körper von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 4NH_3$. *Hz.*

M. Z. Jovitschitsch. Ueber die Fehling'sche Lösung [3]). — Fehling'sche Lösung wird auch von Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, reducirt, und dies besonders, wenn die Reaction so alkalisch ist, dafs das Lackmuspapier deutlich blau gefärbt wird. Sehr wahrscheinlich beruht diese Reduction darauf, dafs die erwähnten Säuren die Zersetzung der Wein-

---

[1]) Pharm. Zeitg. 42, 378—379. — [2]) Ann. chim. farm. 26, 337—350. — [3]) Ber. 30, 2431—2432.

säure begünstigen, da ja die Weinsäure, selbst in der obigen Weise angewendet, Reduction bewirkt. *Mt.*

Paul Zulkowski. Ueber die Natur einiger Kupfergläser [1]). — Mittelst geeigneter Kupferpräparate kann man unter gewissen Bedingungen dreierlei Arten von Gläsern erhalten, das carminrothe Rubinglas, das undurchsichtige hochrothe Hämatinon oder die Porpora und das mit metallglänzenden Flittern durchsetzte Aventurin. Zunächst werden diese Glassorten aufs Sorgfältigste in chemischer und physikalischer Hinsicht beschrieben und die Ansichten discutirt, warum diese Glassorten ein so verschiedenes Aussehen besitzen. Aventurin ist wesentlich ein Alkalikalkglas, dem ein kleiner Bleioxydgehalt (3 Proc.) nicht unbedingt nöthig zu sein scheint. Das Kupferrubin ist wesentlich ein Alkalibleiglas und die Porpora ein Alkalikalkbleiglas. Die Färbungen werden bei der Porpora und dem Rubinglas durch Cu_2O hervorgerufen, während der Aventurin metallisches Kupfer enthält. Die Darstellung dieser Gläser wird nun derart erklärt, dafs bei der Glasschmelze Kupfer oder Kupferoxydul anfänglich lose chemisch gebunden wird; beim Erhitzen dieser Glasmasse bis zur beginnenden Erweichung tritt das Kupferoxydul aus seiner losen Verbindung heraus, bleibt aber in der festen Lösung gelöst und bildet das durchsichtige rothe Rubinglas. Scheidet sich das gelöste Kupferoxydul aus, so wird ein undurchsichtiges Glas entstehen. Sind gleichzeitig stärker reducirende Einflüsse wirksam, so wird direct Kupfer ausgeschieden und Aventurin gebildet. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dafs noch andere Metalle, z. B. Gold, in derselben Weise zuerst eine unbeständige Verbindung mit der Glasmasse bilden und dann durch stufenweise Reduction zur Darstellung verschiedener Glasarten führen. *Hz.*

Quecksilber.

Siemens [2]) benutzt zur *Gewinnung von Quecksilber*, *Arsen und Antimon* aus ihren Sulfiden die Doppelverbindungen mit den Erdalkalisulfiden oder -sulfhydraten. Bei der Verwendung von Calciumsulfhydrat wird an der Anode, die von der Kathode nicht durch ein Diaphragma getrennt zu werden braucht, Calciumsulfid entstehen. Dieses wird durch Kohlensäure und Wasser in Schwefelwasserstoff, Calciumcarbonat und Schwefel umgesetzt.

---

[1]) Chem. Ind. 20, 134—139. — [2]) L'éclair. électr. 8, 276; Ref.: Zeitschr. Elektrochem. 2, 130.

Beim Glühen des Gemenges der beiden letzteren unter Luftabschlufs entweichen Schwefel und Kohlendioxyd. Letzteres dient zur Behandlung von neuem Calciumsulfid. Der Kalk wird durch den vorher erhaltenen Schwefelwasserstoff in Sulfhydrat übergeführt. *Ps.*

L. Vanino und F. Treubert. Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze [1]). — Eine Auflösung von Quecksilberchlorid giebt mit unterphosphoriger Säure zunächst Quecksilberchlorür und dann metallisches Quecksilber, welches auch das relative Verhältnifs der beiden auf einander einwirkenden Substanzen sei. Ist aber gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd zugegen, so wird das ausgefällte Chlorür durch wenig überschüssige phosphorige Säure nicht reducirt. Man kann dies Verhalten zur Bestimmung des Quecksilbers in den Oxydsalzen verwerthen. Das ausgefallene Chlorür wird bald abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. *Brt.*

L. Vanino und F. Treubert. Zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze [2]). — Wenn man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und phosphoriger Säure auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, so ist alles Quecksilber als Calomel gefällt. Letzteren trocknet man nach dem Waschen bei 105° und wägt ihn. *Brt.*

W. B. Rising und V. Lenher [3]) verbesserten *die elektrolytische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober.* Um das bei der bisher üblichen Anwendung von Königswasser zum Auflösen des Erzes nothwendige lästige Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure zu vermeiden, benutzen sie kochende 20 proc. Bromwasserstoffsäure zum Auflösen. Die erhaltene Lösung wird neutralisirt, wie gewöhnlich mit überschüssigem Cyankalium versetzt und bei einer Stromdichte ND_{100} = 0,025 Amp. unter Benutzung einer Platinkathode elektrolysirt. *Wy.*

Ernst Cohen. Een interessant Geval von photochemisch gerechtelijk Onderzoek [4]). — Bei einer gerichtlichen Untersuchung handelte es sich um die Frage, ob ein gegebenes Negativ mit Sublimat verstärkt war oder nicht. Die Sachverständigen verneinten die Frage, da die Ludwig'sche Probe (Erhitzen mit metallischem Kupfer) kein Quecksilber anzeigte. Sie gingen

[1]) Ber. 30, 1999—2001. — [2]) Daselbst, S. 2808—2809. — [3]) Chem. News 74, 310; Amer. Chem. Soc. J. 18, 96. — [4]) Maandbl. naturw. 4, 70—76.

hierbei von der Voraussetzung aus, dafs das Bleichen des Negativs nach der Formel $Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$ vor sich geht, während beim Schwärzen mit Ammoniak nach $2HgCl + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl$ Mercuroammoniumchlorid entsteht. Während Verfasser die erstere Gleichung für richtig ansieht[1]), erinnert er bei der zweiten, dafs nach Barfoed[2]) und Pesci[3]) aus Calomel und Ammoniak nicht die Mercuroverbindung, sondern die Mercuriverbindung und freies Quecksilber entsteht. Letzteres konnte im Laufe der Zeit verdampft sein, so dafs die Ludwig'sche Probe nicht mehr genügend empfindlich war, um das übriggebliebene gebundene Quecksilber nachzuweisen. Verfasser macht ferner auf die Thatsache aufmerksam, dafs das schwarze Gemenge, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Calomel entsteht, an überschüssiges Ammoniak merkliche Mengen einer löslichen Quecksilberamidverbindung abgiebt. *Lt.*

Luigi Sabbatani. Azione decalcificante del mercurio sulle ossa[4]). — Sabbatani untersuchte die zerstörende Wirkung der Quecksilbersalze auf die Knochen. Er hat drei Reihen von Experimenten unternommen. Zuerst beobachtete er die Löslichkeit der Calciumsalze der todten Knochen, die in den Quecksilbersalzlösungen digerirt wurden. Am stärksten lösend wirkt die 5 proc. Sublimatlösung, am schwächsten das Quecksilbersuccinimid. Die zweite Reihe der Versuche bezieht sich auf die Wirkung von Quecksilbersalzen auf die elastische Substanz der Knochen. Sie ergab die negativen Resultate. In der dritten Reihe befafste sich Sabbatani mit dem Studium der Einwirkung der Quecksilbersalze auf die in den Knochen vorkommenden Calciumsalze. Dabei wurde festgestellt, dafs sowohl Tricalciumphosphot als auch Calciumcarbonat, nicht aber Fluorcalcium, chemische Umsetzungen eingehen. Daraus erweist sich, dafs das Sublimat eine lösende Wirkung auf die Kalksalze der Knochen besitzt; am leichtesten löst es die Carbonate, weniger Phosphate, und zwar wirkt das Sublimat in diesem Falle chemisch. *Wr.*

S. Hada. The interconvertibility of mercurous and mercuric salts[5]). — Alle Mercurosalze gehen bei Gegenwart von Wasser in Quecksilber und Mercurisalze über, während Mercurisalze sich bei Gegenwart von Wasser mit Quecksilber zu Mercurosalzen verbinden. Manche (wahrscheinlich alle) Mercurosalze sind

[1]) Vgl. dagegen Jones (Dammer 849). — [2]) JB. f. 1889, S. 563. — [3]) JB. f. 1891, S. 586. — [4]) Ann. chim. farm. 23, 49—60. — [5]) J. Coll. Science Imp. Univ. Japan 9, 161—194; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 553.

durch Luft oxydirbar bei Gegenwart von Wasser, wenn die Temperatur über 100° ist. Bei oder unter 100° sind die Mercurosalze nicht oxydirbar oder nur so langsam, dafs die Wirkung nicht erkennbar ist. Mercurooxyd oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Mercuronitrat geht bei Gegenwart von Wasser durch die Einwirkung von Wärme und Licht in Mercurinitrat und -nitrit über. *Hz.*

Henryk Arctowsky. Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quecksilberhaloidsalze: Ein Beitrag zur Kenntnifs der Löslichkeit fester Körper in Gasen [1]). — Messungen über Dampfspannungen fester Salze sind nur in beschränkter Zahl ausgeführt, was wohl auf die Umständlichkeit solcher Versuche zurückzuführen ist. Verfasser stellt sich eine gleichmäfsige Verdampfungsoberfläche bei seinen Quecksilbersalzen derart her, dafs zunächst das Quecksilbersalz sublimirt, dann gepulvert wird und dann in gleichmäfsig horizontaler Schicht in der Verdampfungsschale ausgebreitet wird. Diese Schale wird dann in die äufserst complicirte Apparatur eingefügt und nun die Menge Quecksilbersalz gemessen, welche ein constanter Luftstrom von bestimmter Temperatur fortführt. Die Resultate sind für Mercuribromid, Mercurijodid, und für Calomel tabellarisch und graphisch dargestellt und werden mit den früher aus Quecksilberchlorid erhaltenen Werthen verglichen. Dabei zeigt sich zunächst, dafs die Dampftension bei steigendem Molekulargewicht abnimmt — Hg_2Cl_2 hat die kleinste, $HgCl_2$ die gröfste Dampfspannung. Bemerkenswerth ist, dafs die Curven der drei Mercurisalze durch Drehung zur Deckung gebracht werden können, also bis auf eine Constante identisch sind. Die Constante ist jedoch, wie zunächst zu vermuthen war, kein Proportionalitätsfactor in Bezug auf die Molekulargewichte, sondern es handelt sich hier offenbar noch um unbekannte physikalische Einflüsse. Verfasser denkt sich darunter besonders eine verschiedene Aggregation der Moleküle bei den einzelnen Salzen und führt dafür an, dafs die Verdampfung sich in Folge von Krustenbildung an der Oberfläche erniedrigt. Ob hier wirklich eine intramolekulare Condensation, wie Verfasser glaubt, vorliegt, bleibe dahingestellt, doch scheint es auch möglich, dafs hier eine der Regelation analoge langsame Krystallisation erfolgt, die natürlich die angreifbare Oberfläche erniedrigt. — Diesem Artikel geht eine Erörterung des Begriffes Lösung von festen Körpern in Gasen voraus, worin Verfasser zu begründen versucht,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 413—426.

dafs die Lösungen nicht rein physikalischer Natur sind, sondern dafs noch andere zur Zeit uns unbekannte Einflüsse hinzukommen.

Mr.

R. Varet. Recherches sur les chlorures doubles [1]). — Verfasser hat die thermischen Effecte, die bei der Vereinigung von Mercurichlorid mit anderen Metallchloriden auftreten, für eine grofse Anzahl solcher Doppelchloride untersucht und findet, dafs die Verbindungswärme in derselben Verbindungsreihe von gleicher Gröfsenordnung ist. Für die einander nahestehenden Metalle ergaben sich auch annähernd gleiche thermische Wirkungen. Durch Dialyse konnte Verfasser feststellen, dafs die Doppelchloride in Lösung zum Theil in ihre Bestandtheile zerfallen sind, doch sprechen die thermischen Daten dafür, dafs diese Doppelsalze als Derivate einer complexen Quecksilberhalogensäure $HgCl_4H_2$ aufzufassen sind. Dagegen sind die Wärmemengen, die beim Vermischen von $CuCl_2$ und $CdCl_2$ mit den Chloriden der Alkalien und Erdalkalien auftreten, so gering, dafs sie in die Grenzen der Versuchsfehler fallen und in Uebereinstimmung damit lassen sie sich vollkommen durch Dialyse trennen. *Mr.*

Theodor Harth. Ueber Quecksilberhalogen-Doppelverbindungen [2]). — Zweck der Untersuchung war, zu erforschen, welche Vorgänge in Lösungen eines Quecksilberhaloids mit dem Kaliumsalz eines anderen Halogens stattfinden, wenn genügend Halogen vorhanden ist, um eventuell vollständige, beiderseitige Umsetzung zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen, in denen die folgenden Salze in den angegebenen Verhältnissen vorhanden waren, zusammengebracht: $HgCl_2$ und 2 KBr; $HgBr_2$ und 2 KCl; $HgCl_2$ und 2 KCN; $Hg(CN)_2$ und 2 KCl; $HgBr_2$ und 2 KCN; $Hg(CN)_2$ und 2 KBr. Diese Lösungen wurden mit Aether ausgeschüttelt, in dem sich das Quecksilbersalz löste, dessen Zusammensetzung ermittelt wurde. Das Gesammtresultat, das sich übrigens thermochemisch leicht erklären läfst, war, dafs beim Zusammenbringen der Lösungen von 1 $HgCl_2$ mit 2 KBr vollständige Umsetzung zu $HgBr_2$ und 2 KCl stattfindet; dementsprechend geben Lösungen von 1 $HgBr_2$ und 2 KCl keine Veränderung. In Lösungen von 1 $Hg(CN)_2$ und 2 KCl resp. 2 KBr erfolgt keine Umsetzung, während Lösungen von 1 $HgCl_2$ resp. 1 $HgBr_2$ und 2 KCN mit einander reagiren. Die Umsetzungen finden sofort statt, da sonst nach dem Vertheilungssatze im Aether neben der einen Quecksilberverbindung sich auch die andere finden müfste.

---

[1]) Compt. rend. 123, 421—423. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 323—353.

— In der Arbeit werden ferner folgende Quecksilberhalogen-Doppelverbindungen beschrieben: $CuCl_2 . HgCl_2$; $ZnCl_2 . HgCl_2$; $2 LiCl . HgCl_2$; $8 HgCl_2 . SrCl_2$ (?) und schliefslich die Doppelsalze, welche den oben angewandten Lösungsgemischen entsprechen. *Hz.*

K. A. Hofmann und E. C. Marburg[1]) stellten *Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen* dar. Seit Längerem mit der Untersuchung der Quecksilberstickstoffverbindungen beschäftigt, fanden sie, dafs entgegen den bisher bestehenden Annahmen dem *schmelzbaren Präcipitat* die Formel $HgCl_2 . 2 NH_3$ statt $Hg_2NCl . 3 NH_4Cl$ zukomme, dafs derselbe also der Classe der Metallammoniaksalze einzureihen sei. Die Monoammoniakverbindung $HgCl_2 . NH_3$ ist bei Gegenwart von Wasser nicht beständig, sondern spaltet Salzsäure ab und liefert den *unschmelzbaren Präcipitat*, welchem die Formel $HgCl . NH_2$ oder $HgNH_2Cl$ zukommt. Eine Parallele zu diesem Falle, wo ein Metallammoniaksalz unter Austritt von Salzsäure in eine Metallamidverbindung oder in das Salz eines zweifach durch Metall substituirten Ammoniums übergeht, findet sich in den von ihnen dargestellten Quecksilberhydrazinverbindungen. Sie erhielten die *Verbindung* $N_2H_4HgCl_2$ durch Versetzen einer Lösung von Quecksilberchlorid in einem Gemische von absolutem Alkohol und Aether mit einer ebensolchen Lösung von Hydrazinhydrat als weifsen, käsigen, im völlig trockenen Zustande ziemlich beständigen, beim Erhitzen nicht explodirenden, sondern nur schnell verzischenden Niederschlag. Derselbe geht in Berührung mit Wasser in die *Verbindung* $N_2H_2Hg_2Cl_2$ über, welche auch beim Fällen der gemischten wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat oder -chlorid und Sublimat mit Natriumacetat entsteht, einen schwach gelben, schweren Niederschlag bildet, in völlig trockenem Zustande durch Erhitzen, Stofs oder Reibung sehr heftig explodirt, sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, etwas schwerer in Essigsäure löst und durch Alkalien und auch Ammoniak unter heftiger Stickstoffentwickelung und Quecksilberausscheidung zersetzt wird. Die *Verbindung* $N_2H_4Hg(NO_3)_2$ wurde aus einem wässerigen Gemische von Hydrazinnitrat und Mercurinitrat als anfangs käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher, nach kurzem Schütteln krystallinisch werdender Niederschlag erhalten. Derselbe ist nicht explosiv, sondern verzischt beim Erhitzen unter Stickoxydbildung mit schwach leuchtender Flamme, reagirt sauer auf Lackmus und löst sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Die *Verbindung* $N_2H_4Hg_2(NO_3)_2$

[1]) Ber. 30, 2019.

endlich wurde durch Einwirkung von Mercuronitrat auf Hydrazinnitrat in wässeriger Lösung als amorpher, weifser, in schwach salpetersaurer Lösung haltbarer Körper gewonnen, welcher in Berührung mit reinem Wasser unter Quecksilberausscheidung schnell grau wird, Lackmus röthet, beim Erhitzen im Rohre nicht explodirt, sondern nur schwach verzischt und beim Anzünden unter Rauchbildung verschwindet. *Wt.*

H. P. Madsen. Die Löslichkeit des Sublimats in Aether [1]). — Im Gegensatz zu vielen Pharmakopöen, welche die Löslichkeit des Sublimats in Aether als 1:4 angeben, giebt der Verfasser als genaues Verhältnifs $1:7^1/_2$ bis 8 an und führt diesen Unterschied auf den reinen Aether, der jetzt hergestellt wird, zurück. *Hz.*

D. Carnegie und F. Burt. Die Umsetzung von Ammoniumphosphat und Quecksilberchlorid im Lichte der elektrolytischen Dissociationstheorie [2]). — Weder eine verdünnte Lösung von Natriumphosphat, (Na_2HPO_4), noch eine solche von Ammoniumoxalat geben allein mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid eine Fällung; beide Lösungen zusammen scheiden aber aus dem Quecksilberchlorid einen dichten, weifsen Niederschlag aus. Die Annahme liegt nahe, dafs aus der Umsetzung von Natriumphosphat und Ammoniumoxalat zunächst Ammoniumphosphat entsteht, das sich dann weiterhin mit dem Quecksilberchlorid unter Bildung von Quecksilberphosphat umsetzt. Thatsächlich fällt auch bei Vermischung von Ammoniumphosphat mit Quecksilberchloridlösung genau derselbe weifse Körper aus. Ganz so einfach liegen die Verhältnisse nun aber nicht, denn es wäre dann unverständlich, warum nicht auch das Na_2HPO_4 mit dem $HgCl_2$ in gleicher Weise reagirt, und aufserdem besteht der Niederschlag, wie direct nachgewiesen werden konnte, gar nicht aus Quecksilberphosphat, sondern besitzt die Zusammensetzung NH_2HgCl. Derselbe Niederschlag entsteht nun auch bei der Umsetzung von Quecksilberchlorid mit freiem Ammoniumhydroxyd, und auf diese Thatsache gründen Carnegie und Burt ihre Erklärung der obigen eigenthümlichen Verhältnisse. Das Quecksilberchlorid ist nur in geringem Grade elektrolytisch dissociirt, es sind also nur wenig $\overset{++}{Hg}$- oder $Hg\overset{+}{Cl}$-Ionen in der Lösung vorhanden. Wenn verdünnte Lösungen von Na_2HPO_4 oder $(NH_4)_2C_2O_4$ zugesetzt werden, so

[1]) Arch. Pharm. og Chemi 29, 262; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 169. — [2]) Chem. News 76, 174—175.

kommen nur wenig $H\bar{P}\bar{O}_4$- oder $\bar{C}_2\bar{O}_4$-Ionen hinein und die Löslichkeitsproducte für das Phosphat und Oxalat des Quecksilbers werden nicht überschritten. Diese Salze fallen also nicht aus. Das Ammoniumphosphat ist nun ferner stark hydrolytisch gespalten, als Salz einer schwachen Basis und einer schwachen Säure; ein Zusatz von Ammoniumphosphat bringt also eine grofse Menge freien Ammoniaks in die Lösung und das Löslichkeitsproduct für NH_2HgCl wird überschritten. Das Ammoniumoxalat hingegen ist als Salz einer stärkeren Säure noch nicht genug hydrolytisch gespalten, um die zur Abscheidung einer merklichen Menge von NH_2HgCl nöthige Quantität freien Ammoniaks zu liefern. *R.*

H. Imbert und G. Belugou. Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique[1]). — Versetzt man eine salzsaure Lösung von Strontiumchromat mit Mercurichlorid und kocht dieses Gemisch reichlich eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so krystallisirt beim Erkalten ein orangerothes Salz aus, dessen Analyse auf die Formel $CrSrO_4 . 2 HgCl_2 . HCl$ stimmt. Dieses Salz wird durch Wasser nicht zersetzt, geht aber durch Zusatz von Ammoniak in eine gelbe Verbindung über, die wahrscheinlich mit dem von Jager und Krüfs beschriebenen $2(NH_2HgCl) CrO_4Hg$ identisch ist. *Hz.*

G. Belugou. Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique[2]). — Erhitzt man Strontiumchromat, Quecksilberchlorid und Wasser ein bis zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, so erhält man eine intensiv orangegelb gefärbte Flüssigkeit und einen gelbrothen Niederschlag. Die abfiltrirte Lösung giebt beim Abkühlen orange gefärbte Krystalle, die die Zusammensetzung $2(CrO_4Sr . 3 HgCl_2)HCl$ besitzen. Die Bildung dieses Salzes mit einem Ueberschufs von Salzsäure macht die Entstehung eines basischen Mercurichromats im Niederschlage wahrscheinlich. *Hz.*

Maurice François. Ueber die Farbe des amorphen Quecksilberjodürs[3]). — Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxynitrat mit Quecksilberjodid, so wird letzteres zu rein gelbem Quecksilberjodür reducirt. Diese Beobachtung setzt in den Stand, reines gelbes HgJ darzustellen, welches frei von Quecksilber und Jodid ist. Zu einer Lösung von 125 g $HgNO_3$ in 2 Litern Wasser, das mit 20 ccm HNO_3 angesäuert ist, fügt man unter starkem Rühren eine Lösung von 50 g KJ in 100 g

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 471—473. — [2]) Daselbst [3] 17, 473—474. — [3]) J. Pharm. Chim. 6, 529—533.

Wasser. Beim Eintropfen entsteht zuerst ein grauer, rasch gelb werdender Niederschlag. Nach 15 Minuten dauerndem Rühren hat der Niederschlag, der anfangs gelbgrün war, die reingelbe Nuance angenommen. Nun läfst man im Dunkeln absitzen, filtrirt und wäscht gründlich unter Ausschlufs von Licht aus. Das Trocknen geschieht bei 50°. Nur die rein gelben Präparate des Handels enthalten der Formel HgJ entsprechende Mengen Jod, die grünlichen Präparate enthielten sämmtlich *freies* Hg und gehen mit verdünnter HNO_3 in die rein gelben Präparate über, wobei das freie Hg in Lösung geht. Die grüne Farbe verschwindet auch bei Behandlung mit HgJ_2 in Kaliumjodid; hierbei wird Hg durch HgJ_2 in HgJ verwandelt. *Mr.*

Maurice François. Action de l'ammoniaque sur l'iodure mercureux [1]. — Ammoniak verwandelt Quecksilberjodür in der Kälte in Quecksilber und $HgJ_2 . 2NH_3$. Letzteres ist farblos und bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammoniak unbeständig. An der Luft färbt es sich unter Ammoniakabgabe roth und verwandelt sich in Mercurijodid. Für die quantitative Untersuchung wurde die Löslichkeit der Verbindung in Aether benutzt. Da der Verfasser mit Calomel ähnliche Versuche gemacht hat, glaubt er, dafs die Mercuroammoniumverbindungen nicht existiren, sondern ein Gemisch der farblosen Mercurichloridammoniakverbindungen mit Quecksilber sind. *v. Lb.*

Maurice François. On the not-existence of an intermediate iodide of mercury [2]. — Boullay [3] hatte im Jahre 1827 ein intermediäres Quecksilberjodid von der Zusammensetzung Hg_4J_6 angegeben, das ohne Zersetzung sublimirbar und in siedendem Alkohol unlöslich sein sollte. Bei der Wiederholung dieser Versuche fand der Verfasser, dafs das nach den Angaben von Boullay dargestellte Jodid ein Gemenge von Quecksilberjodür und Quecksilberjodid ist, welche durch Aether getrennt werden können. Setzt man zu einer Mercuronitratlösung Jodkalium, so fällt zuerst Mercurojodid aus, während sich später Mercurijodid bildet. Die Jodquecksilberverbindungen und die salpetersauren Quecksilbersalze reagiren mit einander, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$HgJ_2 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2J_2 + Hg(NO_3)_2 \quad \text{und}$$
$$Hg(NO_3)_2 + Hg_2J_2 = Hg_2(NO_3)_2 + HgJ_2.$$

Durch diese Umsetzungen wird das gleichzeitige Auftreten von Hg_2J_2 und HgJ_2 im Boullay'schen intermediären Quecksilber-

[1] J. Pharm. Chim. [6] 5, 388—392. — [2] Chem. News 76, 319—320. — [3] Ann. chim. phys. [2] 34, 364.

jodid erklärt. Dasselbe ist also kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge, das um so gelber gefärbt ist, je reicher es an Mercurojodid ist. *Hz.*

A. Longi und G. Mazzolino[1]) berichteten über die *angebliche Verbindung von Cyanoform mit Quecksilberjodid.* — Longi und Mazzolino wiesen nach, dass die beim Erhitzen von Quecksilbercyanid mit Jodoform und Alkohol angeblich sich bildende Verbindung Pfankuch's, $2\,CH(CN)_3 . 3\,HgJ_2$ [2]), nichts anderes ist, als das bekannte *Mercurojodidammoniumjodid*, $HgJ . NH_4J . H_2O$. Letzteres wird durch Wasser zersetzt, indem sich wahrscheinlich der *Körper* $5\,HgJ_2 . 12\,NH_4J$ bildet. *Sm.*

F. W. Schmidt[3]) fand im Verlauf seiner Studien über Quecksilbercyanid[4]) eine *neue Reaction zwischen Metallchloriden und Quecksilbercyanid.* — Bei der Untersuchung des Verhaltens der Kupfersalze gegen Quecksilbercyanid wurden zunächst dargestellt das *Nitratdoppelsalz*, $Cu(NO_3)_2 . Hg(CN)_2 . 4\,H_2O$, und das *Sulfatdoppelsalz*, $CuSO_4 . Hg(CN)_2 . 9\,H_2O$; beide bilden hellblaue Krystalle. Ferner erhielt man leicht das *grüne Chloriddoppelsalz*, $CuCl_2 . Hg(CN)_2 . 6\,H_2O$. Es gab jedoch die wässerige Lösung dieses Doppelsalzes schon bei längerem Stehen eine Abscheidung eines unlöslichen Pulvers, ein Fingerzeig dafür, daſs sich eventuell durch Reduction *Cuprodoppelsalze* gebildet haben. Als nun *Kupferchlorid*lösung und *Quecksilbercyanid* in der Siedehitze zusammengebracht wurden, entwich Cyan (resp. Blausäure) in Strömen und es schied sich ein *prachtvoll violettes Pulver* ab, das sich sofort als das *Cuprochloriddoppelsalz*, $5\,Hg(CN)_2 . 3\,CuCl$, erwies. Bisher war eine reducirende Wirkung von Quecksilbercyanid in wässeriger Lösung noch nicht beobachtet worden, obwohl schon lange bekannt ist, daſs Cyanverbindungen in festem Zustande bei hoher Temperatur energische Reductionsmittel sind. Das erwähnte violette Pulver ist anscheinend amorph, zeigt sich aber unter dem Mikroskop in Form schön ausgebildeter, durchsichtiger, blaſsvioletter Krystalle. Besonders auffallend ist die *violette Farbe* der Substanz, indem die beiden Componenten $Hg(CN)_2$ und $CuCl$ farblos bezw. weiſs sind. Das Salz ist wasserfrei; beim Erhitzen wandelt es seine Farbe in Weiſs um. Aus der Mutterlauge des violetten Pulvers schied sich weiterhin ein *grauvioletter*, mikro-

[1]) Gazz. chim. ital. 3, 274. — [2]) JB. f. 1871, S. 376; f. 1872, S. 298; vgl. ferner Claus, JB. f. 1876, S. 326. Claus hatte die Verbindung Pfankuch's ebenfalls nicht erhalten. — [3]) Chemikerzeit. 20, 420. — [4]) Vgl. F. W. Schmidt, *Habilitationsschrift*, I. Theil, Bern 1893; JB. f. 1893, Cyanverbindungen.

krystalliner Körper ab, das *Cupricuprochloriddoppelsalz*, $5\,Hg(CN)_2 . 5\,CuCl . CuCl_2$, dann *blaue Krystalle* des *Cuprichloriddoppelsalzes*, $11\,Hg(CN)_2 . 5\,CuCl_2 . 28\,H_2O$. Die geschilderte Reaction zwischen Kupferchlorid und Quecksilbercyanid besitzt nun eine *allgemeine* Bedeutung. Die höheren Metallchloride verhalten sich, mit heifser Quecksilbercyanidlösung zusammengebracht, in ähnlicher Weise, indem unter Entweichen von Cyan meist *unlösliche*, wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen: Mit *Goldchlorid* (siehe weiter unten) und *Platinchlorid* erhält man eine ganze Reihe complicirt zusammengesetzter, in Wasser unlöslicher Körper; *Platinchlorür*, in Salzsäure gelöst, liefert *gelbe* Doppelverbindungen; das gelbe *Thalliumsesquichlorid* setzt sich beim Kochen mit Quecksilbercyanidlösung derart um, dafs sich bildet: 1. ein in Quecksilbercyanid unlösliches *schwarzes Pulver*, 2. ein *blafsgelbes, schön krystallisirendes Doppelsalz*, das in heifser Quecksilbercyanidlösung löslich ist, 3. ein in Wasser schwer lösliches *weifses Doppelsalz von Thalliumchlorür mit Quecksilbercyanid* [1]). — Auch mit *Metalloidchloriden* reagirt Quecksilbercyanid. *Tellurtetrachlorid* liefert einen *weifsen*, anscheinend amorphen Niederschlag; aus der Mutterlauge desselben scheiden sich nach monatelangem Stehen *derbe Krystalle* ab. Diese Verbindungen können wahrscheinlich dazu dienen, absolut *reines Tellur* herzustellen, und es ist zu hoffen, dafs hierdurch ein weiterer Schritt auf dem so schwierigen Wege der Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes gemacht werden wird. *Ueberhaupt ist Quecksilbercyanid ein vorzügliches Mittel, Elemente zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung in absolut reinem Zustande herzustellen.* *Sm.*

F. W. Schmidt [2]) hat seine *Studien über Quecksilbercyanid* auch auf *Nickelsalze* und *Goldchlorid* ausgedehnt. — Aus einem Gemisch heifs gesättigter Lösung von *Nickelsulfat* und Quecksilbercyanid erhält man nach circa einem Monat *grünblaue* Krystalle des *Sulfatdoppelsalzes*, $NiSO_4 . Hg(CN)_2 . 9\,H_2O$, welches also dem oben beschriebenen Kupfersulfatdoppelsalz ganz analog ist. Bei der Einwirkung von *Quecksilbercyanidammoniak* auf *Nickelsulfatammoniak* resultirt in Form *„blauer Kügelchen“* das *Nickelcyanid-Quecksilbercyanidammoniak*, $2\,Hg(CN)_2 . 4\,Ni(CN)_2 . 5\,NH_3 . 2\,H_2O$ [3]). Gemäfs den Erfahrungen, die bei der gleichen Reaction an *Silber-* und *Cuprosalzen* gemacht wurden, spaltet sich

---

[1]) Kochende *Quecksilbercyanid*lösung löst übrigens *Thalliumchlorür* für sich allein auf! — [2]) Chemikerzeit. 20, 633. — [3]) Derartige *Ammoniakadditionsproducte* lassen sich auch direct durch Auflösen von *Nickelcyanür* in *Quecksilbercyanidammoniak* herstellen.

auch hier das Säureradical des reagirenden Salzes vollkommen ab, um durch „Cyan" ersetzt zu werden, was jedenfalls mit der *vollständigen Dissociation* des Quecksilbercyanides in ammoniakalischer Lösung zu Quecksilberionen und Cyanionen zusammenhängt. Aus einem Gemisch kalt gesättigter Lösungen von *Nickelo*chlorid mit Quecksilbercyanid scheiden sich erst nach längerer Zeit Krystalle ab. Vermischt man jedoch *heifs gesättigte Lösungen* beider Körper, so bildet sich ohne Gasentwickelung sofort ein *hellblauer* Niederschlag von *Nickelcyanürhydrat*[1]); das Filtrat von dem hellblauen Niederschlag hinterläfst beim Eindunsten ein *blaues* Krystallpulver des *basischen Doppelsalzes*, $2NiCl_2 . 8NiCl(OH) . 11Hg(CN)_2 . 8HgCl_2 . 76H_2O$. Heifs gesättigte Lösungen von *Nickelnitrat* und Quecksilbercyanid gaben hingegen, wie dies auch bei dem Sulfat der Fall ist, keinen Niederschlag, indem eben nur das Chlor eine noch stärkere Verwandtschaft zum Quecksilber hat, als das Cyan; nach einiger Zeit krystallisirt das *Nitratdoppelsalz*, $2Ni(NO_3)_2 . 4Hg(CN)_2 . 13H_2O$. Die Einwirkung von *Quecksilbercyanidammoniak* auf *Nickelnitratammoniak* liefert, gleichwie beim Sulfat, *„blaue Kügelchen"*, die aber die Zusammensetzung $5Hg(CN)_2 . 18Ni(CN)_2 . 8NH_3 . 15H_2O$ besitzen. Bemerkenswerth ist die *blaue*, dem Kupfersulfat ähnliche Farbe aller krystallisirter Nickel-Quecksilbercyaniddoppelverbindungen. — Die Analyse der durch *Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Goldchlorid* resultirenden Körper ist nach den gewöhnlichen Methoden kaum ausführbar. Ganz glatt verläuft jedoch die Untersuchung, wenn man das *Cyan* durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure verseift: Es scheidet sich hierbei nicht allein das vorhandene *Gold* metallisch ab, sondern es wird auch das *Cyan quantitativ in Ammoniak* umgewandelt, indem zugleich, unter Verwendung eines besonderen Apparates, auch der *Chlorgehalt* der Verbindungen festgestellt werden kann. Das Verseifen von unlöslichen *Metallcyanverbindungen* mit concentrirter Schwefelsäure bietet demnach ein einfaches Mittel dar, um nicht nur das *Cyan* selbst, sondern auch *Cyan neben Chlor* quantitativ zu bestimmen. Beim Vermischen *heifs gesättigter* Lösungen von Goldchlorid (1 Thl.) und Quecksilbercyanid (3 Thle.) tritt sofort, gemäfs der oben an-

---

[1]) Rammelsberg, JB. von Berzelius, beschreibt die Farbe des *Nickelcyanürhydrates* als *hellgrün*, die des *wasserfreien Nickelcyanürs* als *dunkelgrün*; sonst wird die Farbe des wasserfreien Nickelcyanürs als *braun* angegeben. *Ganz reines wasserfreies Nickelcyanür besitzt jedoch eine schön gelbe Farbe.* — *Kobaltchlorür* verhält sich gegen Quecksilbercyanid ganz analog.

gegebenen allgemeinen Reaction, ein Geruch nach Cyan resp. Blausäure auf, indem sich gleichzeitig ein *hellgelbes Pulver* des *Auriaurocyanid-Quecksilberchlorids*, $2 Au(CN)_3 . 15 AuCN . 5 HgCl_2$, abscheidet. Das Filtrat von letzterem liefert eine ebenfalls *gelbe* Tripelverbindung, das *Auricyanid-Auri-Quecksilberchlorid*, $Au(CN)_3 . AuCl_3 . 2 HgCl_2$. Bringt man *äquivalente* Mengen von Goldchlorid und Quecksilbercyanid in *kalter* wässeriger Lösung zusammen, so trübt sich die Flüssigkeit erst nach ca. 12 Stunden und riecht dann auch ganz schwach nach Cyan resp. Blausäure. Der abgeschiedene Niederschlag ist das *Auricyanid-Quecksilberchlorid*, $Au(CN)_3 . 2 HgCl_2$, so dafs ein Doppelsalz der beiden Componenten nicht existenzfähig zu sein scheint. Auf letzteres Verhalten weist auch ein Versuch hin, bei dem Goldchlorid (2 Thle.) mit Quecksilbercyanid (1 Thl.) in kalter wässeriger Lösung zusammengebracht wurde; es entsteht ein mikrokrystallines Pulver des *Aurichlorid-Auriaurocyanid-Quecksilberchlorid-Quecksilbercyanids*, $7 AuCl_3 . Au(CN)_3 . 4 AuCN . 5 HgCl_2 . 5 Hg(CN)_2$. Wird dieses Salz mit viel Wasser ausgezogen, so hinterbleibt ein *hellgelbes* Pulver des *Aurochlorid-Auriaurocyanid-Quecksilberchlorids*, $4 AuCl . 3 Au(CN)_3 . 12 AuCN . 2 HgCl_2$. Die Einwirkung von *Quecksilbercyanidammoniak* auf *Goldchlorid* ergiebt einen hellgelben Körper, das *Auri-Quecksilberoxyd-Quecksilbercyanid-Cyanammonium*, $2 Au_2O_3 . HgO . Hg(CN)_2 . 3 CNNH_4$. In dieser Gesammtformel wird, wie in allen früheren [1]), nur deshalb „*Cyanammonium*" als näherer Bestandtheil angegeben, weil dadurch angedeutet werden soll, dafs man es hier mit *Derivaten des Cyanammoniums* zu thun hat. Es sind das Verbindungen, die dem *Oxydimercuriammoniumjodid* entsprechen. Man kann daher dieses Salz auch folgendermafsen formuliren: $(CNNH_2)\overset{III}{Au}_2O_2 . (CNNH_2)_2\overset{III}{Au}_2O . HgO . Hg(CN)_2 . 3 H_2O$. *Sm.*

Prosper H. Marsden [2]) untersuchte die Löslichkeit des *Doppelcyanids von Zink und Quecksilber* in Wasser, Boraxlösung und verdünnter Carbolsäure und fand, dafs dieses Doppelcyanid in allen drei Flüssigkeiten bis zu einem gewissen Grade sich auflöst, was bezüglich Vermeidung von Quecksilbervergiftungen bei der Anwendung des Doppelsalzes zur Antisepsis wissenswerth erscheint. *Sm.*

P. C. Ray. Mercury Hyponitrites [3]). — Läfst man Mercuronitrit in wässeriger Lösung stehen, so zersetzt es sich theilweise

---

[1]) Vgl. F. W. Schmidt, JB. f. 1895, Anorg. Chem.; Zeitschr. anorg. Chem. 1895: „*Ueber einige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers.*" — [2]) Pharm. J. 4 [1375], 382. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 348—350.

und man erhält eine neutrale Lösung von Mercuronitrit und Mercurinitrit. Versetzt man diese mit Natriumhyponitrit, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von Mercurohyponitrit, $Hg_2(NO)_2$, das durch Mercurihyponitrit verunreinigt ist. Will man reines Mercurihyponitrit gewinnen, so versetzt man die erst erwähnte Lösung mit Chlornatrium, so dafs das gesammte Quecksilber der Mercuroverbindung ausgefällt wird. Die Lösung, welche nur noch Mercuronitrit enthält, wird mit Natriumhyponitrit versetzt; es fällt das Mercurihyponitrit, $Hg(NO)_2 . 3 HgO . 3 H_2O$, aus, das ein schmutzigweifses Pulver bildet, in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, von concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen wird, sich dagegen leicht in warmer, verdünnter Salzsäure löst. *Hz.*

P. C. Ray. On a new method of preparing mercuric hyponitrite [1]). — Aus der durch Dissociation des Mercuronitrits in Wasser erhaltenen Lösung von Mercuro- und Mercurinitrit wird das Mercurosalz durch Chlornatrium gefällt, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels vermieden werden mufs. Zum Filtrat wird dann entweder concentrirte Cyankaliumlösung oder festes, gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugesetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist ein weifser Niederschlag eines Mercurihyponitrits von der Formel $3 Hg(NO)_2 . 5 HgO . 5 H_2O$ entstanden. *Hz.*

P. C. Ray. On the action of sodium hyponitrite on mercuric solutions [2]). — Es werden ausführlich die durch Einwirkung von Natriumhyponitrit auf verschiedene Mercurisalze entstehenden Hyponitrite des Quecksilbers beschrieben. Da das angewendete Natriumhyponitrit stets Sulfate enthält, so konnten gleichzeitig auch Quecksilbersulfate dargestellt werden, von denen die Salze von der Zusammensetzung $HgSO_4 . 2 HgO$ und $HgSO_4 . 2 HgO . 1/_2 H_2O$ isolirt wurden; das letzte zersetzt sich beim Erwärmen in folgender Weise: $2 (HgSO_4 . 2 HgO . 1/_2 H_2O) = Hg_2SO_4 + 4 Hg + 3 O_2 + SO_2 + H_2O$. Zum Schlufs führt der Verfasser aus, dafs die Hyponitrite des Silbers und Quecksilbers wegen ihrer Beständigkeit sich nicht von der Diazoform der untersalpetrigen Säure ableiten können, sondern von einer Säure $O : N . H$, in deren Salzen das Metall an den Stickstoff gebunden ist. *Hz.*

T. H. Holland. Crystallography of the Monohydrated mercurous nitrite [3]). — Das Monohydrat, $Hg_2(NO_2)_2 + H_2O$, bildet asymmetrische Krystalle, die starke Doppelbrechung zeigen. Die

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1105—1106. — [2]) Daselbst, S. 1097—1104. — [3]) Daselbst, S. 346—347.

geometrischen Eigenschaften der Krystalle werden genau beschrieben. *Hz.*

P. C. Ray. The nitrites of mercury and the varying conditions under which they are formed [1]. — Durch die Einwirkung von Salpetersäure von 10 bis 23 Proc. auf Quecksilber entsteht unter 33° stets Mercuronitrit. Das so gebildete Salz löst sich langsam in der Mutterlauge auf, indem es ein Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$, und ein basisches Nitrat, das sogenannte „Marignac'sche Salz", bildet. Wenn man eine verdünnte neutrale Lösung von Mercuronitrit und Mercurinitrit (die Dissociationsproducte des festen Mercuronitrits in Wasser) verdunsten läfst, so scheiden sich nach einander ein wasserhaltiges Nitrit, $Hg_2(NO_2)_2 + H_2O$, zwei basische Mercuromercurinitrite (ein orangefarbenes Salz, $9Hg_2O.4HgO.5N_2O_3.8H_2O$, und ein tiefgelbes $Hg_2O.2HgO.N_2O_3.2H_2O$) und zuletzt ein basisches Mercurinitrit ($12HgO.5N_2O_3.24H_2O$) ab. Das wasserhaltige Mercuronitrat und Mercuronitrit verwittern an trockener Luft, enthalten also Krystallwasser, die anderen Salze enthalten dagegen Constitutionswasser. *Hz.*

R. Varet. Sur les sels oxygénés de mercure [2]. — Die Frage nach dem Zustande von schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilber in Lösung bei Gegenwart der entsprechenden Säure ist von grofsem Interesse für das Problem der Hydrolyse dieser Salze. Ob in einer solchen Lösung saures, neutrales oder basisches Salz vorliegt, haben Raoult und Guinchant nach den Methoden der Kryoskopie zu entscheiden versucht. Aus diesen Bestimmungen geht aber mit Sicherheit nur hervor, dafs in der Lösung kein basisches Salz vorhanden sein kann, dagegen ist die Frage nach der Existenz von sauren Salzen nicht gelöst worden. Verf. sucht nun auf dem thermochemischen Wege zum Ziel zu kommen, indem er auf diese Frage das Princip von Berthelot anwendet, wonach der thermische Effect der Substitution eines Metalles durch ein anderes in einer Salzlösung gleich der Differenz der Bildungswärmen ist. Ferner weifs man, dafs die entwickelte Wärme für jedes Metall einen constanten Werth hat. Dieses trifft nun, wie Berthelot gezeigt hat, bei den Halogenverbindungen des Quecksilbers nicht zu, bestätigt sich aber scharf bei den sauerstoffhaltigen Salzen. Für die Salze Kaliumacetat-Quecksilberacetat und für die Pikrate beträgt nun die Differenz der Bildungswärmen 164,9 Cal. Für die Nitrate des Na und des Hg

[1]) Chem. Soc. J. **71**, 337—345. — [2]) Compt. rend. **123**, 174—176.

fand Verfasser 221,7 Cal. — 56,7 Cal. = 165 Cal. Die Bildungswärme des neutralen Kaliumsulfats beträgt 337,6 Cal., die des sauren Salzes bei einem Ueberschufs von Schwefelsäure beträgt 335 Cal. Quecksilbersulfat entwickelt bei seiner Bildung in überschüssiger Schwefelsäure 170 Cal. Es ergeben sich so die Differenzen:

335,0 — 170 = 165,0 Cal.; 337,6 — 170 = 167,6 Cal.

Aus diesen Werthen geht hervor, dafs das Quecksilbernitrat in der Lösung als neutrales Salz vorhanden ist und dafs das Quecksilbersulfat in überschüssig schwefelsaurer Lösung vollkommen dem entsprechenden Kaliumsalz entspricht. *Mr.*

Charles Baskerville and F. W. Miller. On the reactions between mercury and concentrated sulphuric acid [1]). — Während Kupfer und Schwefelsäure stets nach der bekannten Gleichung $Cu + 2 H_2SO_4 = CuSO_4 + 2 H_2O + SO_2$ auf einander einwirken, ist die Reaction mit Quecksilber nicht so eindeutig. Schwefelsäure wirkt auf überschüssiges Quecksilber nach der Gleichung: $2 Hg + 2 H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2 H_2O + SO_2$ ein, wobei das Sulfat sich als weifse krystallisirte Masse abscheidet. Bei höherer Temperatur, wo die Reaction $Hg + 2 H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$ erwartet wurde, blieb die auftretende Schwefeldioxydmenge stets hinter der theoretischen zurück, und zwar sank die entwickelte Menge um so mehr, je höher die Temperatur stieg. Nach dem Erkalten schied sich über dem nadelförmigen Sulfat eine pulverförmige krystallinische Masse ab, die die Zusammensetzung $Hg_3(SO_4)_2$ oder $Hg_2SO_4 . HgSO_4$ besafs. *Hz.*

Lemaire. Mercurofluosilicat [2]). — Mercurofluosilicat wurde vom Verfasser durch Auflösen von Mercurocarbonat in Kieselfluorwasserstoffsäure und Eindampfen zur Trockne erhalten. Die Verbindung krystallisirt mit $2 H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und wird im Gegensatz zu Mercurifluosilicat von Wasser nicht zersetzt; der Verfasser schlägt daher vor, statt des Mercurisalzes das Mercurosalz als Antisepticum zu verwenden. *Br.*

Silber.

Wolford. Procédé d'extraction des métaux précieux des mineraix réfractaires au moyen de l'antimoine avec récuperation [3]). — Es wird ein Verfahren beschrieben, welches darauf beruht, die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 873—877. — [2]) Giorn. Farm. Chim. 46, 147; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 1046. — [3]) Franz. Pat. Nr. 258594; Ref.: Monit. scientif. [4] 11, 176.

edlen Metalle in eine Verbindung mit Antimon überzuführen und durch Zersetzung derselben die freien Metalle zu gewinnen. Zu dem Zwecke werden die Erze mit antimoniger Säure und Kohle gemischt; hierdurch wird die antimonige Säure durch Antimon reducirt und verbindet sich mit dem Metall. Behandelt man diese Verbindung in einem geeigneten Ofen, so geht das Antimon in sein Oxyd über und entweicht gasförmig, während die Metalle zurückbleiben. *Hz.*

D. Tommasi[1]) beschreibt seinen *Procefs der elektrolytischen Entsilberung von silberhaltigem Blei.* Er hängt das Werkblei in Blei-Alkaliacetatlösung mit geheim gehaltenen Zusätzen, die bei geringem Widerstande die Abscheidung des Bleies als Superoxyd verhindert, und schlägt letzteres schwammig-krystallinisch als Metall auf der zwischen der Anode langsam rotirenden Kathode nieder, die aus einem von der Badflüssigkeit nicht angreifbaren Metall (Aluminiumbronze, Kupfer, Messing oder Eisenwellblech) besteht. Die Elektroden sind nur 2 bis 3 cm von einander entfernt. Kurzschlüsse werden durch häufigeres Abstreichen des Bleies vermieden. Das Silber wird nicht gelöst; etwa vorhandenes Arsen oder Antimon gehen in Arseniat oder Antimoniat über. Zur Ausführung des Processes, der auch auf silberhaltige Kupferpyrite, silberhaltige Blenden und andere Mineralien angewendet werden kann, dient ein Apparat, der die Polarisation durch Rotation der aus Sectoren zusammengesetzten Kathoden, Abreiben der Gasbläschen und Beimischung von Kupferoxyd zur Kathode, wenn sie aus Kohle besteht, vermeiden will. Mit einem kleinen Elektrolyseur, dessen Kathodenscheibe 30 cm Durchmesser hatte, und dessen beide Anoden aus einer Blei-Silberlegirung mit 5,2 Proc. Silber bestanden, wurden in sieben Stunden mit 38 Amp. 1000 g Blei (theoretisch 1037 bezw. 1011 g) und 87 g Silber (theoretisch 87,88 g) erhalten. Mit Einrechnung aller Ausgaben stellen sich die Kosten der elektrolytischen Verarbeitung des silberhaltigen Bleies auf höchstens zehn (im Minimum fünf) Francs für eine Tonne, während die der jetzt üblichen chemischen Verfahren auf mindestens 30 Francs geschätzt werden müssen. Wenn das Heizmaterial billig ist, oder besser noch Wasserkraft zur Verfügung steht, kann man nach dem Tommasiprocefs noch Blei, das 200 bis 150 g und noch weniger Silber in der Tonne enthält, mit Vortheil verarbeiten, während für das beste chemische Verfahren ein Silbergehalt von mindestens 400 bis 500 g in der

[1]) Compt. rend. 122, 1122—1123, 1476—1477.

Tonne nöthig ist. Das nach dem Tommasi'schen Verfahren erhaltene chemisch reine Schwammblei eignet sich sehr gut als active Masse für Accumulatoren. Durch Tränken mit einer geheim gehaltenen Lösung kann das Schwammblei lange vor Oxydation geschützt werden. Andererseits kann man daraus leicht und billig Glätte, Mennige und Bleiweifs herstellen. *Ps.*

P. Truchot. Silver, Extraction of [treatment of sulphides of sulphuric acid] [1]). — Bei der Extraction des Silbers nach dem Russelverfahren in den Vereinigten Staaten wird ein Doppelthiosulfat von Natrium und Kupfer verwendet, welches bessere Resultate als Natriumthiosulfat allein giebt. Dabei zeigt sich aber der Nachtheil, dafs das entstehende Sulfid, welches ein trockenes Pulver bildet, nur schwer weiter zu bearbeiten ist. In geeigneter Behandlung des Sulfides mit concentrirter Schwefelsäure hat der Verfasser ein Verfahren gefunden, das die Weiterverarbeitung ermöglicht. *Hz.*

Ernest Frederik Turner. Verfahren der Behandlung von silberhaltigen sulfidischen Erzen [2]). — Die Erze werden gleichzeitig mit wässeriger und gasförmiger Salzsäure behandelt, und die verwendete Säure so lange über neue Erzmengen geleitet, bis sie eine gesättigte Lösung bildet. Diese wird mit dem Erzrückstande erwärmt und nach dem Trocknen zur Gewinnung der entstandenen Metallchloride bis zum Schmelzen erhitzt. Die von dem Erzrückstande getrennten Salze werden nach bekannten Methoden verarbeitet. Als Heizmittel bei diesem Processe wird das bei der Zersetzung der Erze gebildete Schwefelwasserstoffgas benutzt. *Hz.*

L. D. Godshall [3]) veröffentlicht eine grofse Anzahl Versuche über die *Verflüchtigung von Silber beim chlorirenden Rösten* von Silbererzen in verschiedenen Arten von Oefen, wobei die ungünstigeren Verhältnisse beim Stetefeldtofen nachgewiesen werden. Rösten im Muffelofen ergab Verluste an Silber von 29,4 bis 53,5, einmal sogar 70,6 Proc., im Stetefeldtofen von 7,0 bis 11,57 Proc., in einem Flammofen von 0,7 bis 7,9 Proc. Zur Röstprobe nimmt Godshall 150 g Erzpulver, mischt mit 16 Proc. Salz und 4 Proc. Pyriten mit 40 Proc. Schwefel, röstet 15 bis 30 Minuten, bestimmt den Silberverlust und ermittelt die Menge des gebildeten Chlorsilbers durch Laugen mit Russelllösung. *Sm.*

---

[1]) Rev. chim. ind. 7, 380; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 146. — [2]) D.R.-P. Nr. 92805. — [3]) Chemikerzeit. 20, Rep. 199; Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. Pittsb. Meet., Febr. 1896.

G. Kroupa. Beiträge zur Kenntnifs der Verluste bei der chlorirenden Röstung der Erze [1]). — Die Verflüchtigung von Gold und Silber bei der chlorirenden Röstung der Erze wird hauptsächlich durch Luftzutritt bewirkt. Beim Rösten in Stetefeldtschen Schachtflammöfen vollendet sich die Chloration erst auf den Kühlböden und geht dann zurück, wodurch die Ausbeute durch Waschen mit Thiosulfat geschmälert wird. Der Verfasser findet die hierfür von Morse gegebene Erklärung bestätigt. Das Silberchlorid setzt sich mit den Sulfiden unedler Metalle zu Schwefelsilber um. *v. Lb.*

W. Geo Waring [2]) bringt einen Beitrag *zur Hydrometallurgie von Gold und Silber.* — Waring bespricht den Einflufs der Anwesenheit von Kalk, Kieselsäure, Eisen, Mangan, Blei, Zink, Antimon im Röstgut bei der Laugerei von Silbererzen. Wie bekannt, wird gelöstes Chlorsilber durch Sulfide, z. B. Zink-, Antimonsulfid, als Schwefelsilber ausgefällt und geht so verloren. Andererseits bleiben aber Substanzen, wie Ferrosulfat, Natriumsulfit, die Silbersulfit resp. -fluorid reduciren, ohne Einwirkung auf Chlorsilber; hierbei können jedoch noch andere Umsetzungen stattfinden, die schliefslich ebenfalls zur Zersetzung von Chlorsilber führen; es kann sich z. B. Ferro- und Manganohydroxyd bilden, von denen das erste sehr energisch, letzteres langsamer Chlorsilber zerlegt unter Abscheidung von metallischem Silber. Ferner ist die Korngröfse des Erzes beim Rösten und Laugen nicht ohne Einflufs auf den Silberverlust. *Sm.*

Frant. Štolba. Darstellung von Reinsilber durch Fällung mit Kupfer. Reinigung des durch Zink reducirten Silbers [3]). — Das gefällte Silber wird mit Wasser decantirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure, die mit etwas Kochsalz versetzt wird, eine halbe Stunde gekocht, wieder mit siedendem Wasser ausgewaschen, einige Stunden mit ziemlich concentrirter Ammoniumcarbonatlösung digerirt, wieder ausgewaschen und getrocknet. *Hz.*

G. Faunce. Elektrolytische Silberreinigung [4]). — Nach folgendem Verfahren (Patent Möbius) werden in 84 gleichzeitig arbeitenden Bädern von der Pennsylvania - Lenol - Company 1244 kg Silber täglich gewonnen. Im Kuppelofen wird das Rohmaterial bis auf 2 Proc. Verunreinigungen gereinigt, da durch

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 45, 663—667; Chem. Centr. 69, I, 282. — [2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 199; Eng. and Min. J. 61, 447. — [3]) Casopis pro prûmysl chemický 7, 103; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 97. — [4]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 44, 30—32.

gröfsere Verunreinigungen der elektrolytische Procefs gestört wird. Dann wird es in Platten (45 : 25 : 13 cm) gewalzt, welche drei Oefen zum Durchführen der Leitungsdrähte tragen. Je sieben Elektrodenpaare stehen in einem Redwoodtank mit Kautschukboden (3,35 : 0,60 : 0,50 m). Eine Lösung von Silber- und Kupfernitrat in 0,5- bis 1 proc. Salpetersäure dient als Elektrolyt. Die Stromleitung wird durch 1,6 cm starke Stäbe hergestellt. Als Kathoden dienen dünne Bleche von reinem Silber im Gewicht von 1,55 kg. Die Anodenplatten sind in Musselinsäcke gehüllt. Der Elektrodenabstand beträgt 43 mm. In den Musselinsäcken bleiben Gold, Wismuth, Bleisuperoxyd, etwas Silber und Kupfer als Schlamm zurück. Damit kein Kurzschlufs entsteht und damit das Bad gerührt wird, wird durch Maschinen beständig mittelst hölzerner Kratzer das abgeschiedene Silber von der Anode abgekratzt, wobei es auf ein Sammeltuch fällt. Damit das Silber sich so lose abscheidet, wird eine Stromdichte von 18 Amp. pro Quadratfufs Kathode benutzt. Alle zwei Tage wird das Silber, alle acht Tage der Anodenschlamm herausgenommen. Eine Anode ist in $2^1/_2$ Tagen gelöst. Nach dem Waschen und Schmelzen ist das Silber 999 bis 999,5 fein. Der Anodenschlamm wird auf Gold verarbeitet. Wegen der Zunahme von Kupfer und Silber im Elektrolyten mufs dieser zeitweise erneuert werden. *v. Lb.*

T. J. Baker. Note on the existimation of silver in silver-plating solutions[1]. — Da bei der Fällung des Silbers aus Versilberungslösungen mit Salzsäure stets Kupfercyanür mit fällt, und beim Schmelzen des Niederschlages mit Soda und Salpeter metallisches Silber in der Schlacke bleibt, schlägt der Verfasser vor, das Silber und Kupfer als Cyanüre durch Kochen mit einem geringen Ueberschufs von Salpetersäure zu fällen und dann das Silber mit Blei abzutreiben. *v. Lb.*

Augustus E. Knorr. A modified method of fine silver assay[2]. — Verfasser zieht die titrimetrische Silberbestimmung mittelst $^1/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung nach Volhard dem Gay-Lussac-schen Schüttelverfahren vor. 1 g der Probe wird im gut verschlossenen Kolben in 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser gelöst, der Kolben auf einer heifsen Eisenplatte bis zur Vertreibung der letzten Spuren von nitrosen Dämpfen erhitzt und dann soviel Wasser zugegeben, dafs kein Silbernitrat auskrystallisirt. Darauf läfst man aus geaichter automatischer Pipette 100 ccm Normal-Kochsalzlösung zufliefsen, verschliefst und schüttelt

---

[1]) Chem. News 76, 167. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 814—816.

durch, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat. Darauf wird filtrirt, zum Filtrat 5 ccm Eisenammoniakalaunlösung zugefügt und mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung bis zur bleibenden Röthung titrirt. Kupfer und andere Verunreinigungen des Feinsilbers stören die Reaction nicht. Im Höchstfalle weicht das Resultat um 0,2 mg pro 1 g Feinsilber ab. *Mt.*

F. Osmond. Sur les alliages du groupe argent-cuivre [1]. — Levol [2] hat die Existenz einer Kupfersilberverbindung Cu_2Ag_3 angegeben. Aus den Schmelzpunkten der Kupfersilberlegirungen folgt aber, dafs es sich hier nur um Gemische der beiden Metalle handeln kann. Diese Anschauung ist leicht durch eine mikroskopische Untersuchung zu beweisen, da im Falle des Gemenges die Metalle durch ihre charakteristische Farbe zu erkennen sein müssen. Unter dem Mikroskop erscheint die Levol'sche Legirung nicht homogen, sondern es sind Silber- und Kupferblättchen zu unterscheiden. Ein ähnliches Bild geben auch andere Kupfersilberlegirungen unter dem Mikroskop. Eine Verbindung Cu_2Ag_3 existirt also nicht. *Hz.*

Fannie T. Littleton. Note on the heat of formation of silveramalgam Ag_2Hg_3 [3]. — Die Verfasserin hat die molekulare Bildungswärme von Silberamalgam mit der Zusammensetzung Ag_2Hg_3 als 3432 cal. bestimmt und die specifische Wärme 0,029 gefunden, während der aus der Mischungsregel berechnete Werth 0,0359 betragen würde. *v. Lb.*

A. Lottermoser und E. von Meyer. Zur Kenntnifs des colloidalen Silbers [4]. — Eine antiseptische Wirkung des colloidalen Silbers, aus der man auf ein Eindringen des Silbers in die Körpersäfte schliefsen mufste, schien mit der Thatsache im Widerspruche zu stehen, dafs colloidales Silber aus Wasser durch geringe Mengen Kochsalz, wie sie sich im Körper überall finden, gefällt wird. Die Untersuchung ergab aber, dafs die Fällung durch die Gegenwart von Eiweifs verhindert resp. verzögert wird. Weitere Beobachtungen über das Verhältnifs von Säuren und Salzen zu colloidalem Silber lehrten Folgendes: Die Fällung des colloidalen Silbers durch Säuren erfolgt in der Weise, dafs die zuerst kaffeebraune Farbe in Grün übergeht — ein Punkt, der ziemlich scharf bestimmbar ist — und dafs erst dann die Ausscheidung des Silbers beginnt. Je gröfser die durch Leit-

[1] Compt. rend. 124, 1094—1096. — [2] Ann. chim. phys. [3] 36, 193. — [3] Chem. News 74, 289—290. — [4] J. pr. Chem., N. F. 56, 241—247.

fähigkeit bestimmte Stärke der Säure ist, desto geringere Mengen der Säure sind zur Fällung nöthig. Die Menge der nöthigen Säure ist weiterhin von der Verdünnung und der Dauer des Versuches abhängig. — Von den Salzen der Alkalimetalle und des Ammoniums, deren Säuren schwer lösliche Silbersalze ergeben, genügen sehr geringe Mengen zur Fällung des Silbers; dagegen sind viel erheblichere Mengen von denjenigen Alkali- und Ammoniumsalzen nöthig, die lösliche Silbersalze bilden; auch ist dann die Fällung des Silbers nicht vollständig. Die Salze der Schwer- und Erdmetalle fällen das Silber noch leichter als die Alkalisalze. — Halogene verwandeln das colloidale Silber in die entsprechenden colloidalen Halogensalze, was sich am besten beim Jodsilber beobachten läfst. — Colloidales Silber leitet im reinsten Zustande den elektrischen Strom nicht; die schwache Leitung des colloidalen Silbers in Wasser rührt von Verunreinigungen her. Die Stromleitung bewirkt aber eine Wanderung der Silbertheilchen, indem sich an der Kathode graues, schwammiges Silber und an der Anode brauner Silberschlamm abscheidet. *Hz.*

Edwin J. Bartlett and William F. Rice. Silver hydride[1]. — Eine Lösung von Silbernitrat färbt sich beim Vermischen mit einer verdünnten Lösung von unterphosphoriger Säure weinroth und wird dann schwarz. Sie läuft dann noch ohne Rückstand durch Filtrirpapier. Bald aber setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab, welcher durch Wasser nicht zersetzt wird und bei Gegenwart von unterphosphoriger Säure keinen Wasserstoff entwickelt. Trotzdem sehen die Verfasser ihn als Silberwasserstoff, AgH, auf Grund des Glühverlustes von 0,96 bis 0,53 Proc., an, während für AgH 0,96 berechnet ist. *v. Lb.*

A Granger. Sur le biphosphure d'argent[2]. — Im Gegensatz zu einigen französischen Forschern hatte Schrötter die Existenz einer Silberphosphorverbindung, eines Silbersesquiphosphids angegeben. Bei Wiederholung dieser Versuche zeigte sich, dafs durch Zucker reducirtes Silber beim Erhitzen in Phosphordampf auf 400° eine graue, zerbrechliche, krystallinische Masse ergiebt, die ebenso, wie das Goldphosphid, leicht zersetzlich ist. Das Silber besitzt die Eigenschaft, Phosphor bei 400° zu absorbiren, bei 500° wieder abzugeben und bei 900° aufs Neue zu binden. Das so erhaltene Silberphosphid, AgP_2, unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Sesquiphosphid Schrötter's. Das Diphosphid ist in Salpetersäure löslich und wird von

[1]) Amer. Chem. J. 19, 49—52. — [2]) Compt. rend. 124, 896—898.

Chlor, Brom und Königswasser angegriffen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphor auf Silberchlorid bei 400°, während Phosphorchlorid und Silber erst bei so hohen Temperaturen reagiren, dafs sich Silberphosphid nicht mehr bilden kann. *Hz.*

J. E. Myers and F. Braun. On the decomposition of silver salts by pressure[1]). — Carey Lea hatte bereits 1891 angegeben, dafs Silbersalze durch hohen Druck zersetzt werden. Die Verfasser haben zur näheren Kenntnifs der hier vorgehenden Erscheinungen die elektromotorischen Kräfte gemessen, die beim Zusammendrücken von Silberhaloidsalzen zwischen Elektroden von Silber und Platin auftreten. Die Kette Platin-Brom-Silber giebt 0,95 Volt. Die Kette Platin-Bromsilber-Silber zeigt eine elektromotorische Kraft von 0,09 Daniell, die Combination mit Chlorsilber 0,03 und mit Jodsilber 0,04 Daniell. Unter hohem Drucke werden Bromsilberschichten von 3 bis 4 mm Dicke durchsichtig, während gleichzeitig der elektrische Widerstand sich stark vermehrt. *Hz.*

R. Jarry. Die Ammoniakverbindungen des Chlorsilbers[2]). — Eine Lösung von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak giebt unter der Luftpumpe zunächst NH_3-Gas ab, genau wie eine reine wässerige Lösung desselben, und zwar um so mehr, je geringer der äufsere Druck wird. Erreicht der letztere die Gröfse von 268 mm, so hat weiteres Evacuiren keine Druckverminderung zur Folge, bis der Lösung eine ganz bestimmte Menge Ammoniak entzogen ist. Erst dann sinkt der Druck weiter bis auf 17 mm, um hier zunächst wiederum eine Zeit lang constant zu bleiben. Jarry bringt diese Erscheinung mit der Bildung von Chlorsilber-Ammoniaksalzen in Beziehung. Zieht man von den beiden beobachteten Dissociationsdrucken den für die Versuchstemperatur von 0° anzunehmenden Partialdruck des Wassers ab, so erhält man die Werthe 263 mm und 12 mm, die auch gerade den von Isambert gemessenen Dissociationsspannungen der Verbindungen $AgCl, 3NH_3$ und $AgCl, 1,5NH_3$ im festen Zustande entsprechen. Die Zersetzungsdrucke sind demnach im festen Zustande und in wässeriger Lösung die gleichen. Zur Bestätigung dieser Resultate stellte Jarry durch besondere Versuche die Löslichkeitsvermehrung fest, die Chlorsilber in Wasser durch die Gegenwart von Ammoniak erfährt. Die Löslichkeit steigt zuerst langsam, bis der Ammoniakgehalt den Werth erreicht, der zur Sättigung des

[1]) Phil. Mag. [5] 44, 172—173. — [2]) Compt. rend. 124, 288—291.

Wassers bei 0° und 12 mm Druck nöthig wäre. Ist mehr Ammoniak vorhanden, so wird der gesammte Ueberschufs zur Bildung von $AgCl, 1,5 NH_3$ disponibel und die Löslichkeit des Silbers steigt daher etwa proportional dem NH_3-Gehalt so lange an, bis die gesättigte Lösung von $AgCl, 1,5 NH_3$ erreicht ist. Daneben bildet sich in steigenden Mengen auch die Verbindung $AgCl, 3 NH_3$ und in concentrirten Ammoniaklösungen entsteht diese allein durch Umwandlung des an NH_3 ärmeren Salzes. Umgekehrt krystallisiren aus ammoniakalischen Lösungen von Chlorsilber je nach dem Druck des gelösten Ammoniaks die Verbindungen $AgCl, 1,5 NH_3$ oder $AgCl, 3 NH_3$ aus. Um die erstere allein zu erhalten, empfiehlt Jarry, die Krystallisation im Vacuum vor sich gehen zu lassen, um die zweite zu erhalten, aber bei Durchleiten eines NH_3-Stromes. *R.*

J. H. Warden. On the separation of nitrate of copper from nitrate of silver in manufacture of caustic [1]). — Es wird ein technisches Verfahren beschrieben, Silber- und Kupfernitrat von einander zu trennen, welches darauf beruht, dafs concentrirte Salpetersäure Kupfernitrat auflöst, während Silbernitrat darin unlöslich ist. Das kupferhaltige Silber wird in (nicht concentrirter) Salpetersäure gelöst und so viel Silbernitrat wie möglich auskrystallisirt, während die blaue Mutterlauge zur Trockne verdampft wird. Das trockene Salz wird gepulvert und mit starker Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 behandelt, wobei das Kupfernitrat gelöst wird und fast alles Silbernitrat rein weifs zurückbleibt. Die kleine Menge Silbernitrat, die dabei in Lösung geht, wird durch Kochsalz gefällt und das Silberchlorid — wenn sich eine genügende Menge angesammelt hat — auf irgend eine Weise reducirt. *Hz.*

Paul Sabatier. Action de l'oxyde cuivreux sur les solutions d'azotate d'argent [2]). — H. Rose [3]) beobachtete vor vielen Jahren, dafs beim Zusatz von Kupferoxydul zu einer Silbernitratlösung die Flüssigkeit sich blau färbt und an Stelle des rothen Kupferoxyduls eine graue voluminöse Masse tritt, die H. Rose bereits für ein Gemisch von metallischem Silber und einem basischen Kupferoxyd angesehen hatte. Diese Vermuthung bestätigt der Verfasser und giebt an, dafs das Gemisch die Zusammensetzung $6 Ag + 3 CuO . Cu(NO_3)_2 . 3 H_2O$ besitzt; die Umsetzung verläuft also in folgender Weise: $6 AgNO_3 + 3 Cu_2O = 6 Ag + 2 Cu(NO_3)_2 + 3 CuO . Cu(NO_3)_2 . 3 H_2O$. Der erhaltene Niederschlag stellt

[1]) Pharm. J. Transact. 1897, S. 61. — [2]) Compt. rend. **124**, 363—366. — [3]) Pogg. Ann. **101**, 321.

ein blaugrünliches Pulver vom spec. Gew. 1,25 dar, ist in Wasser unlöslich, giebt an siedendes Wasser Kupfernitrat ab, löst sich in Salpetersäure und erzeugt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue Farbe. Das basische Nitrat $3\,CuO \,.\, Cu(NO_3)_2 \,.\, 3\,H_2O$ ist ein wohl definirter Körper, der sehr beständig ist und in Krystallen erhalten werden kann. — Aus thermochemischen Berechnungen folgt, dafs die beschriebene Reaction stark exothermisch ist. *Hz.*

Paul Sabatier. Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent: sel basique argento-cuivrique [1]). — Schon H. Rose [2]) hatte beobachtet, dafs Silberoxyd in Berührung mit einer kalten Kupfernitratlösung das ganze Kupfer als ein hellblaues Cuprihydroxyd ausfällt, während Cuprihydroxyd nicht auf Silbernitratlösungen wirkt. Diese Beobachtungen werden durch folgende Angaben ergänzt: Geringe Mengen von Silberoxyd wirken auf Kupfernitratlösungen derart, dafs die Lösung sowohl Kupfer- wie Silbernitrat enthält, während sich blaues $Cu(NO_3)_2 \,.\, 3\,Cu(OH)_2$ abscheidet. Läfst man äquimolekulare Mengen Silberoxyd und Kupfernitrat auf einander einwirken, so wird alles Kupfer als blauviolettes $3\,CuO \,.\, 2\,AgNO_3 \,.\, 3\,H_2O$ gefällt. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn $Cu(OH)_2$ auf Silbernitratlösung wirkt, während CuO und das braune Hydroxyd $Cu_4H_2O_5$ diese Bildung nicht zeigen. *Hz.*

E. Mulder. Sur un peroxy-azotate d'argent [3]). — Die schwarze krystallinische Verbindung, welche sich bei der Elektrolyse einer wässerigen Silbernitratlösung unter gewissen Bedingungen bildet und bereits 1804 von Ritter entdeckt wurde, zersetzt sich bei ziemlich niedriger Temperatur. Es wurden aus einem Molekül einmal fünf und ein andermal zwei Sauerstoffatome abgespalten. Geringe Mengen Wasser beeinflussen die Schnelligkeit der Zersetzung. Die Zusammensetzung des schwarzen Körpers ist $NO_{11}Ag_7$ und seine Structur $3\,Ag_2O_2 \,.\, AgNO_5$. Bei der Abspaltung von zwei Sauerstoffatomen entsteht in Wasser lösliches Silbernitrat und unlösliches Ag_2O_2. Aufser dem Salze $AgNO_5$ wird noch die Existenz des Körpers $AgNO_4$ angenommen, der mit dem ersteren verbunden ist. Die Silberperoxyde von Berthelot und Malvern sind Körper anderer Natur. *Hz.*

E. Mulder und J. Heringa [4]) berichten über ein *Silberperoxynitrat.* — Die Verfasser untersuchten neuerdings den schon

[1]) Compt. rend. 125, 175—178. — [2]) Pogg. Ann. 101, 321. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 57—112. — [4]) Bull. soc. chim. [12] 15/16, 816.

1804 bei der Elektrolyse wässeriger Silbernitratlösung von Ritter erhaltenen *schwarzen Körper*. Als dessen Zusammensetzung fanden sie: $3 Ag_2O . 5 O . AgNO_3 = 2 Ag_3O_4 . AgNO_3$ und wird diesem Körper die *Constitution* N[–O–O Ag, –O–O Ag, –O–O Ag, –O–O–Ag, –O Ag, –O Ag, –O Ag] zugeschrieben. Die in dem Körper eingeschlossene Menge Wasser scheint nebensächlicher Natur zu sein. Die spontane Zersetzung des Körpers bei der Elektrolyse ist sehr gering; sie wird erst beträchtlich gegen 90 bis 100° und kann dann so geleitet werden, dafs ein Skelett von metallischem Silber in Form der ursprünglichen schwarzen Nädelchen resultirt. *Sm.*

M. Pouget. Sur les sulfoantimonites d'argent[1]). — Bei der Einwirkung einer Silbernitratlösung und einer Lösung von normalem Kaliumsulfoantimonit, $K_3 Sb S_3$, entsteht je nach den Concentrationen der angewendeten Flüssigkeiten entweder $Ag_3 Sb S_3$ oder $K Ag_2 Sb S_3$. Verwendet man einen Ueberschufs von salpetersaurem Silber, so entsteht stets ein schwarzer Niederschlag, der aber keine bestimmte Zusammensetzung hat. Bei der Einwirkung von Antimonsulfid auf Silbernitrat entsteht ein schwarzes Gemenge von Silbersulfid und Antimonsulfid. *Hz.*

Richard Zsigmondy. Ueber silberhaltige Lüster auf Glas[2]). — Die vorliegenden Versuche erstrecken sich auf die Erzeugung silberhaltiger Lüster auf Glas mittelst Bronzen, Silicaten oder Borsilicaten und Silbernitrat. Blei-, Cadmium- und Wismuthborate geben mit 3 bis 6 Proc. $Ag N O_3$ geschmolzen und mit Alkohol reducirt schöne Lüster. Von den Silicaten geben auch die Kaliumbleisilicate Lüster, aber nicht so schöne, wie die Borate. Der Verfasser spricht die Ansicht aus, dafs das Silber in den Gläsern als Silicat oder Borat existirt, durch den Alkoholdampf wird es dann an der Oberfläche reducirt, wobei sehr wichtig ist, dafs die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, weil sonst die fein vertheilten Silbertheilchen zu gröfseren Theilen zusammenschmelzen, so dafs an Stelle des Lüsters eine grüne Trübung auftritt. *v. Lb.*

Richard Zsigmondy. Ueber Silberlasur und die Ursache des ungleichartigen Verhaltens der Gläser beim Lasiren[3]). — Bisher wurde das Lasiren der Gläser zum Zwecke der Gelbfärbung dadurch bewirkt, dafs man sie mit einem Gemenge von Chlorsilber oder Silberoxyd und Thon bestrich und der dunkeln Rothgluth aussetzte. Nach dem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren werden die Gläser in eine Schmelze von leicht schmelzenden,

---

[1]) Compt. rend. 124, 1518—1520. — [2]) Dingl. pol. J. 301, 68—72. — [3]) Daselbst 306, 91—95.

silberoxydhaltigen Phosphaten getaucht, wobei sich nur die Gläser gelb färben, welche reducirende Substanzen enthalten. Deshalb, und weil metallisches Silber nur sehr schwer von Glas aufgenommen wird, mufs man annehmen, dafs die Gelbfärbung von sehr fein in Folge der Reduction abgeschiedenem Silber im Glase herrührt. *v. Lb.*

Gold.

A. Liversidge. Presence of gold in Natural saline deposits and marine plants [1]). — In natürlichen Salzablagerungen wurden 1 bis 2 Gran Gold per Tonne, in Bitterwasser und Kelp sogar 14 bis 22 Gran Gold per Tonne gefunden. *Hz.*

A. Liversidge [2]) untersuchte den *Gehalt an Gold und Silber im Seewasser.* — Es wurde der Gehalt an Gold und Silber von Seewasser, gesammelt an der Küste von Neusüdwales, qualitativ und quantitativ festgestellt; angewandt wurde die Methode von Sonstadt [3]) resp. die Cupellation. Der Goldgehalt schwankte von 0,032 mg bis 0,049 mg im Liter. Zur Controle führte Liversidge auch quantitative Bestimmungen mit analog verdünnten Goldlösungen aus. *Sm.*

A. Liversidge [4]) schrieb ferner über die *Abscheidung von Silber und Gold aus Seewasser an Schiffsbeschlägen von Muntzmetall.* — Ist im Originale nachzulesen [5]). *Sm.*

H. C. Bull [6]) beschreibt *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Gold aus Meerwasser.* Durch eine Röhre oder Rinne aus Holz oder anderen nichtleitenden Materialien fliefst Meerwasser, das an der Mündung stetig mit einem anderen Flüssigkeitsstrome zusammentrifft, der Alkalicyanid, Salzsäure, Oxalsäure oder eine andere Säure enthält, die das im Meerwasser enthaltene Goldjodür zerlegen kann. In der Röhre befinden sich von Zeit zu Zeit Anoden aus Kohle, Eisen oder Aehnliches. Als Kathode dient Quecksilber. Die es aufnehmenden Schalen aus isolirendem Material sind unten, wo sie auf einer gemeinschaftlichen Eisenstange aufsitzen, offen. *Ps.*

E. Sonstadt [7]) berichtet über die *Oxydation von Ferrosulfat durch Seewasser* und über den *Nachweis von Gold in Seewasser.* —

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 298—299. — [2]) Chem. News 74, 146, 160, 166. — [3]) Siehe diesen JB., S. 988. — [4]) Chem. News 74, 182, 191. — [5]) Auch in einer *Koralle*, *Pocillopora alcicornis*, wurde *Silber* nachgewiesen und quantitativ bestimmt; vgl. Malaguti, JB. f. 1851, Anorg. Chem.; Ann. chim. phys. [3] 28, 129. — [6]) Engl. Pat. Nr. 10303 vom 28. Mai 1895; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 69—70. — [7]) Chem. News 74, 316.

Es wird experimentell nachgewiesen, dafs natürliches Seewasser etwas mehr Eisenoxyd aus Ferrosulfat abscheidet, wie eine gleiche Probe des nämlichen Wassers nach dem Eindampfen, Verglühen mit Quecksilber im Wasserstoffstrom, Lösen des Glührückstandes zum ursprünglichen Volumen und weiteres Sättigen der Lösung mit Luft. Diese Thatsache führt Sonstadt zurück auf die Anwesenheit von *Calciumjodat*[1]) im natürlichen Seewasser. — Gold wurde im Seewasser nachgewiesen durch Ausschütteln mit reinem Quecksilber resp. durch Eindampfen mit Ferrosulfat und einigen Tropfen Salzsäure u. s. f.[1]). *Sm.*

Frank Clemens Smith[2]) berichtet über das *Vorkommen und Verhalten von Tellur in Golderzen.* — Das Vorhandensein von Tellur[3]) in Golderzen giebt zu vielerlei Störungen Anlafs; für tellurhaltige Erze ist z. B. die Amalgamation nicht brauchbar, u. s. f.; auch beim Cyanidprocefs treten Verluste an Edelmetall ein. Die Black-Hill-Erze, welche in zwei Arten bekannt sind: als „rothe", ohne Sulfid-Schwefel, und „blaue", mit einem Gehalt an Pyrit und Gyps — Te : Au : Ag = 60,16 : 5,61 : 34,23, entsprechend der Zusammensetzung von Sylvanit — zeigen bei der Röstprobe je nach Herkunft verschieden hohe Verluste durch Verflüchtigung. — Es werden noch die in Siebenbürgen gebräuchlichen nassen Processe einer Besprechung unterzogen. *Sm.*

W. Feit. Zur Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei[4]). — Werden Nitrate durch Werkblei zu Nitriten reducirt, so entsteht Bleioxyd, während ein Theil des Bleies als solches zurückbleibt, das den gesammten Silbergehalt des verwendeten Werkbleies besitzt. Dieses silberreichere Blei wird mehrmals bei derselben Operation verwendet, wodurch ein Blei mit dem 13- bis 19fachen Silbergehalte entsteht. Ebenso läfst sich die Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden verwenden; so entsteht aus Werkblei und Rhodankalium ein Gemenge von Cyankalium, Schwefelblei und Blei, das den gesammten Silbergehalt des Werkbleies enthält. *Hz.*

Gemäfs dem *Morosco-Schmelz-Procefs*[5]) werden in Amadon City (Californien) calcinirte Erze in ein Bad geschmolzenen Bleies eingehängt, um hierdurch die Edelmetalle auszuziehen. Der Procefs läfst sich in continuirlicher Weise und in grofsem Mafsstabe

---

[1]) Vgl. Sonstadt, JB. f. 1872, Anorg. Chem. — [2]) Chemikerzeit. **20**, 100; Rep. 303; Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. Colorado Meet., Sept. 1896. — [3]) Tellur findet sich in Erzen häufiger, als für gewöhnlich angenommen wird. — [4]) D. R.-P. Nr. 94740; Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 736. — [5]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 199; Eng. and Min. J. **61**, 495.

erfolgreich durchführen. Von dem Gesammtgehalt an Gold und Silber werden über 90 Proc. extrahirt. *Sm.*

Hewitt[1]) schrieb über die *trockene Amalgamation*, welche in wasserarmen Gegenden Australiens im Gebrauche ist. Das feingemahlene Erz wird von einem starken Luftstrome eines Gebläses gegen das Quecksilber geschleudert. So sollen 99 Proc. des Goldes vom Quecksilber aufgenommen werden, wobei noch der Quecksilberverlust verschwindend klein sei. *Sm.*

F. Hille[2]) berichtete bezüglich der *Amalgamation von reichen, gediegenes Gold haltenden Erzen* über die von Wilh. Venator zu diesem Zweck vorgeschlagene Anwendung einer Krupp-Gruson-schen Kugelmühle, welche Versuchsanordnung sehr gute Resultate ergab. *Sm.*

W. Blackmore. Gold, silber, or platinum, treatment of antimonial and arsenical, ores, materials, or furnace products, containing[3]). — Die auf Edelmetalle zu verarbeitenden Stoffe werden mit einer Alkaliverbindung und Schwefel oder einer passenden Schwefelverbindung zusammengebracht und bis zur Rothgluth erhitzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Arsen und Antimon in Lösung gehen, während die Edelmetalle zurückbleiben. *Hz.*

Behandlung von Sulfiden mit dem elektrischen Strome[4]). — Laboratoriumsversuche über die 1888 gemachte Erfindung von Henry Eames, Pyrite und schwefelhaltige Golderze bei Rothgluth durch den elektrischen Strom zu entschwefeln, ergaben, daſs so aller Schwefel zu entfernen und das Röstgut gut geeignet zur Zerkleinerung und Amalgamation war. Auch in einer gröſseren Versuchanlage konnten Golderze mit 25 Proc. Eisen (Magnetit) vollständig abgeröstet werden. Die Kosten, die sich sicher noch verringern lassen, betragen 2 Dollar für 1 Tonne. Es sollten kleine Retorten von nicht mehr als 12 Cubikfuſs engl. Inhalt beim Groſsbetriebe in Anwendung kommen, da groſse der Ausdehnung der erhitzten Erzmasse schlecht Stand halten. *Ps.*

Body. Procédé de désagrégation des pyrites de composition complexe en vue d'extraire rapidement les métaux qu'elle contiennent, tels que l'or, argent, arsenic, antimoine, tellure[5]). — Man schmilzt die gepulverten Erze mit einem basischen Alkali

---

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 295; Eng. and Min. J. 62, 283. — [2]) Chemikerzeitung 20, Rep. 92; Eng. and Min. J. 61, 136. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 48; Engl. Pat. Nr. 549. — [4]) Eng. and Min. J. 62, 27; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 213. — [5]) Franz. Pat. Nr. 249995; Monit. scientif. [4] 10, 145.

oder Kalksalz, sowie mit Schwefel und Kohle im Muffelofen ein und laugt das Reactionsproduct mit Wasser aus. Während der unlösliche Rückstand auf Eisen verarbeitet wird, leitet man in die Lösung schweflige Säure ein und erhält einen gold- und silberhaltigen Niederschlag und eine arsenhaltige Lösung. *L. H.*

C. Londridge und G. Th. Holloway. Zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigen Antimonerzen [1]). — Die gesaigerte Schwefelverbindung wird in einem geeigneten Ofen mit metallischem Antimon zusammengemengt, das in Folge seiner gröfseren chemischen Verwandtschaft das Gold dem Erze entzieht. Oder man behandelt das Erz nach dem sogenannten Niederschlagsverfahren mit Eisen oder einem anderen Reductionsmittel, so dafs durch Ausscheidung des Antimons das Gold abgesondert wird. *Hz.*

J. Dawson Hawkins [2]) schrieb über das *Chlorverfahren bei Golderzen.* — Bei Verarbeitung der Cripple Creek-Erze nach diesem Verfahren werden die zerkleinerten [3]) und getrockneten Erze vorsichtig und langsam verröstet; selbst bei Gegenwart von Tellur tritt so *kein* Verlust an Gold durch Verflüchtigung ein; Chlornatrium darf beim Rösten nicht zugefügt werden, da sonst Verluste bis 30 Proc. an Gold vorkommen. Das erkaltete Röstgut wird in Fässer gebracht, die nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure und Chlorkalk zugesetzt, und vier Stunden die Fässer in Rotation erhalten. Durch Filtration resultirt eine klare Lösung, aus welcher das Gold gemäfs folgenden Gleichungen:

$$2\,AuCl_3 + 3\,FeS = Au_2S_3 + 3\,FeCl_2,$$
$$2\,AuCl_3 + 3\,CuS = Au_2S_3 + 3\,CuCl_2,$$
$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,FeCl_3,$$
$$4\,AuCl_3 + 3\,C + 6\,H_2O = 4\,Au + 3\,CO_2 + 12\,HCl,$$
$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2S = Au_2S_3 + 6\,HCl,$$

abgeschieden werden kann. Praktischen Werth besitzen indefs nur die drei letzten Reactionen. Bei der Fällung mit Ferrosulfat finden indefs Verluste bis 30 Proc. statt. Die Reaction mit Kohlenstoff wird so ausgeführt, dafs man die auf ca. 60° erhitzte Goldlösung durch *Holzkohle*filter gehen läfst, wobei sich das Gold metallisch auf der Kohle abscheidet; nach dem Verglühen der Kohle wird mit der gleichen Gewichtsmenge Soda und Boraxglas niedergeschmolzen; das producirte Gold geht bis auf 995 Feinheitsgrade. Aber auch hier hat man Verluste, während die

[1]) D. R.-P. Nr. 93 703; Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 699. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 336. — [3]) Die Korngröfse des zerkleinerten Materials mufs für jedes Erz besonders festgestellt werden.

Fällung mit Schwefelwasserstoff, nachdem das noch in der Flüssigkeit vorhandene Chlor durch Schwefligsäure zerstört worden, die besten Resultate liefert. Das abgeschiedene Schwefelgold wird getrocknet, geröstet und mit Soda und Boraxglas niedergeschmolzen. *Sm.*

Arbey[1]) beschreibt *Verfahren und Apparat zur Extraction von Gold und ähnlichen Metallen aus Mineralien oder Schwemmgut durch die Anwendung von nascirendem Chlor.* Durch einen klaren wässerigen Brei des Minerals im Gemische mit einem Chlorid läſst man einen elektrischen Strom gehen, dessen Dichte auf das Quadratdecimeter Anodenfläche 2 Amp. und dessen Spannung so klein ist, daſs nicht das Gold- oder andere Metallchlorid zersetzt wird. Gleichzeitig läſst man in richtigem Verhältniſs Schwefelsäure zuflieſsen. (Patentfähiges ist in dem Verfahren kaum etwas zu entdecken. D. Ref.) *Ps.*

De Rigaud[2]) beschrieb die *Goldextraction durch Chlorschwefel.* Mit Chlor übersättigtes *Schwefelchlorür* erwies sich als ein sehr kräftiges Lösungsmittel für Gold. 1 Liter dieser Flüssigkeit genügt für 1 Tonne Erz, selbst wenn mehr als 1 kg Gold vorhanden wäre. Man kann die Flüssigkeit auch bei „tailings" anwenden. Nach de Rigaud soll die Methode vier- bis fünfmal billiger zu stehen kommen, als jede andere Goldextraction, wenn man das mit Wasser zu einem Brei verriebene Mineral mit Chlorschwefel behandelt. Bei Gegenwart von Zink, Antimon oder Zinn ist das Verfahren jedoch nicht verwendbar. *Sm.*

H. R. Lewes and C. Gelstharp. Impts. relating to the extraction of Gold and other metals, from ores, tailings, slimes, and other compounds containing the same, to apparatus therefor, and to the preparation of solvents for use in sush extraction[3]). — Das goldhaltige Material wird in fein vertheiltem Zustande mit einer Lösung, die irgend eine Oxychlor- oder -bromsäure enthält, zusammen geschüttelt, bis alles Gold gelöst ist, das nach irgend einer Methode aus der Lösung gefällt wird. Ist gleichzeitig Silber vorhanden, so wird dasselbe als Silberchlorid niedergeschlagen und bleibt im Rückstand, der von der Goldlösung sofort getrennt werden kann. *Hz.*

C. Pret und H. Trachsler[4]) besprachen das Engelhardt'sche *Goldextractionsverfahren mit Brom im Betriebe.* — Golderze aus

[1]) Franz. Pat. Nr. 253728 vom 5. Februar 1896; Monit. scientif. [4] 10, Brevets, 197. — [2]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 185; Monit. scientif. **10**, 146. — [3]) Engl. Pat. Nr. 23052; Chem. Soc. Ind. J. **16**, 48. — [4]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 288.

den La Plata Mountains (Colorado) enthalten etwas freies Gold[1]), ferner Gold in Verbindung mit Tellur als Sylvanit und Petzit, wie die Erze von Cripple Creek, dann Kupfer, Pyrit, Blende, Bleiglanz. Bei diesen Erzen ist nur die Bromation vortheilhaft; das Ausbringen beträgt 90 bis 96 Proc. Die todtgerösteten und wieder erkalteten Erze werden mit einer 0,15 bis 0,25 proc. Bromlösung extrahirt; auf 1 Tonne Erz kommen ca. 500 g Brom; Dauer der Laugerei zwei bis drei Stunden. In den Laugen wird das freie Brom durch Schwefligsäure zersetzt, hierauf das Gold mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt. *Sm.*

Heinr. Pauli. Das Cassel-Hinman-Verfahren zur Extraction von Gold[2]). — Das Erz wird in Kugelmühlen vermahlen, in einem Brown'schen Hufeisenofen todtgeröstet und ausgelaugt. Das Erz wird mit Schwefelsäure befeuchtet und darauf mit einer 2 proc. Lösung von bromsaurem Natrium und Bromnatrium zusammengebracht, wodurch Brom frei gemacht wird: $NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$. Nach drei bis fünf Stunden wird filtrirt und ausgewaschen. Die Goldbromidlösung wird in einen 6 m hohen Thonthurm durch einen Strom von Chlor und Wasser geschickt, wobei Goldchlorid entsteht, das in beliebiger Weise zerlegt werden kann. Das im Thonthurm frei gewordene Brom wird wieder zur Darstellung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium verwendet, wobei der Bromverlust nur 4 Proc. betragen soll. *Hz.*

Castelnau[3]) schrieb *über die Vortheile der Processe* Patera-Russell *gegenüber der Amalgamation.* — Die Gruben von Ontario und Marsac verarbeiten das Erz desselben Ganges und zwar benutzt erstere seit 18 Jahren die Amalgamation, letztere das Verfahren Patera-Russell. Da die Laugerei in jeder Hinsicht der Amalgamation überlegen ist, ging auch erstere Grube zum Laugeverfahren über. Durch recht langsames Erkalten des gerösteten Erzes wird das Ausbringen erhöht (bis 94 Proc.). Die Erze enthalten pro 1 Tonne 2,4 bis 3 kg (80 bis 100 Unzen) Silber und ca. 1,5 g Gold. Von letzterem bringt die Laugerei 71,37 Proc. aus, die Amalgamation nur 41,09 Proc. *Sm.*

G. Bodländer[4]) hat die *Chemie des Cyanidverfahrens* genauer untersucht. — Bodländer wies nach, dafs die Gleichung

---

[1]) Diese Erze enthalten pro 1 Tonne 38 bis 60 g Gold und 15 bis 30 g Silber. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 56, 379; Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 295. — [3]) Chemikerzeit. 20, Rep. 295; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 317. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 19, 583.

von **Mac Arthur**, des Erfinders des Cyanidprocesses: $2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O = 2\,Au(CN)_2K + 2\,KOH + H_2$, den Thatsachen nicht entspricht, und dafs die Gleichung **Maclaurin's**, **Goyder's** u. A.: $4\,Au + 8\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Au(CN)_2K + 4\,KOH$, zerlegt werden mufs in:

I. $2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 2\,Au(CN)_2K + 2\,KOH + H_2O_2$

und

II. $2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 = 2\,Au(CN)_2K + 2\,KOH$,

so dafs die Lösung des metallischen Goldes stattfindet unter Mitwirkung des *Luftsauerstoffs*, dafs hierbei *Wasserstoffsuperoxyd* sich bildet (I), welches letztere weiterhin wirkt nach Gleichung II. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd wurde einwurfsfrei nachgewiesen; aufserdem wird die Auflösung von Gold in Cyankalium beschleunigt, wenn man von vornherein etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt [1]). Auf Grund der Ionentheorie erklärt **Bodländer** die Reaction nach folgendem Schema:

$$2\,Au + 4\,\overset{+}{K} + 4\,\overset{-}{CN} + 2\,\overset{-}{OH} + 2\,\overset{+}{H} + O_2$$
$$= 2\,Au(\overset{-}{CN})_2 + 4\,\overset{+}{K} + 2\,\overset{-}{OH} + H_2O_2.$$

Sm.

E. **Bock**. Studium über die Lösungsfähigkeit des Goldes in Cyankaliumlaugen. Ein Beitrag zum **Mac Arthur Forest**procefs [2]). — Der Verfasser versuchte Feingold in 0,5 proc. Cyankalilösung, luftfrei und lufthaltig, bei 5 bis 24° zu lösen. Die Lösung trat nur bei Gegenwart von Sauerstoff ein, was er durch eine Concentrationskette zwischen Sauerstoff und Gold mit Cyankalium als Elektrolyt erklärt, indem er annimmt, dafs das Ion (CN) auf das Gold unter Bildung von CNAu einwirkt. Entgegen der früheren Annahme fand er, dafs auch Cyanwasserstoff lösend wirkt, wenn auch viel langsamer. Eine 0,5 proc. Cyankalilösung wird durch eine Einwirkung von vier Tagen vollständig ausgenutzt. Bei dem in der Praxis üblichen Zusetzen von Sauerstoff abgebenden Mitteln sind alle diejenigen schädlich, welche das Cyankalium zu cyansaurem Kali oxydiren, weil dieses Gold nicht löst. *v. Lb.*

Eine kritische Zusammenstellung der Erfahrungen über den *Cyanidprocefs zur Verarbeitung von Golderzen* brachte **Joseph W. Richards** [3]). Er kommt dabei zu dem Schlufs, dafs dieser Procefs, obwohl er sich für bestimmte Verhältnisse vorzüglich eignet, nicht überall verwendbar zu sein scheint. Aufserdem er-

---

[1]) Vgl. die Referate S. 998 u. 999. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 50, 245—248. — [3]) J. Frankl. Inst. 163, 96.

fordere derselbe eine aufmerksame chemische Ueberwachung und biete ein interessantes Problem für weitere Forschungen dar. *Sm.*

H. van Furman[1]) beschrieb einige *Laboratoriumsversuche über die Extraction von Gold aus Erzen durch den Cyanidprocefs.* — Das Ausbringen von Gold übersteigt bei Laboratoriumsversuchen dasjenige beim Arbeiten im Grofsen, während es sich mit der verbrauchten Menge an Cyankalium umgekehrt verhält. Wesentlich ist für das Gelingen des Processes die Form, in welcher das Gold in den Erzen vorkommt, d. h. ob die Erze das Gold enthalten als solches, oder gemengt mit Pyriten, Sulfiden, in Verbindung mit Wismuth, Tellur u. s. w.; hartes Material mufs sehr fein zerkleinert werden, nur poröse Erze lassen sich in gröfseren Stücken verwenden. Bei Telluriden ist vorheriges Rösten angebracht; jedoch bedingt das Rösten leicht Verluste, sowohl an Cyanid, als an Gold. Da Eisen-, Magnesiumsalze, Sulfide, Kohlensäure, Cyankalium zersetzen, so soll das zu benutzende Wasser möglichst rein sein. Die Säure im Erz mufs vor der eigentlichen Operation neutralisirt werden. Wenn die Erze das Gold in gröberen Stücken enthalten, so mufs der Laugerei eine Amalgamation vorausgehen. Lösliche Sulfide macht man unschädlich durch Zusatz von Bleisalzen oder Oxydationsmitteln. Kaolin- und talkhaltige Erze, sowie Erze mit gröfseren Mengen oxydischen Kupfers eignen sich im Allgemeinen kaum für den Cyanidprocefs. Schliefslich werden diejenigen Methoden besprochen, die am besten zur Bestimmung von freiem Cyankalium, Blausäure, der Gesammtmenge der Cyanide, der Ferro-, Ferri- und Sulfocyanide, der Mengen des gelösten Goldes und Silbers sich verwenden lassen. *Sm.*

J. Loevy[2]) kommt in Bezug auf die *Goldextraction mit Cyankalium* an der Hand zahlreicher, mit kupferhaltigen Golderzen angestellter Versuche, und zwar in Uebereinstimmung mit v. Gernet und Williams, zu dem Schlufs, dafs die Behauptung McArthur Forest's, „refractory ores“ seien vortheilhaft nur mit 0,2- bis 1 proc. Cyankaliumlösungen zu behandeln, unrichtig ist. Mit solch schwachen Lösungen fällt im Gegentheil die Goldextraction zu niedrig aus, weshalb dieselben im Allgemeinen für „refractory ores“ nicht verwendet werden können. Ueberhaupt wird der Cyankaliumprocefs bei vielen „refractory ores“ in der Ausführung viel zu kostspielig. — Hingegen eignen sich die am Witwaters-

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 288; Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. Colorado Meet., Sept. 1896. — [2]) Chemikerzeit. 20, 479.

rand (Johannesburgdistrict) vorkommenden Golderze für das Cyankaliumverfahren vorzüglich; sie ergeben unter Anwendung von 0,05- bis 0,1 proc. Cyankaliumlösungen ein Goldausbringen von 80 bis 95 Proc. *Sm.*

Von E. A. Schneider[1]) erschien ein *Beitrag zur Chemie des Cyanidprocesses.* — Da der übergrofse Verbrauch an Cyankalium beim Cyanidprocefs 1. einer ungenügenden Neutralisation der vorhandenen Säuren; 2. der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs; 3. der zersetzenden Einwirkung der Kohlensäure der Luft zugeschrieben wird, unterwarf Schneider die beiden letzteren Punkte einer eingehenden Prüfung. Er benutzte hierzu Kaliumcyanidlösungen mit 0,25 Proc., 1 Proc. und 10 Proc. CNK und brachte diese Lösungen in geschlossenen Gefäfsen zusammen mit einer zur Ueberführung in Kaliumcyanat genügenden Menge Sauerstoff; eine Versuchsreihe wurde im Dunkeln aufbewahrt, bei einer zweiten Versuchsreihe die Flaschen dem Sonnenlichte ausgesetzt; Dauer der Versuche sechs Tage. Es ergab sich, dafs der Sauerstoff das Cyankalium thatsächlich zu Cyanat oxydirt, und zwar geht die Oxydation, wie schon Mac Laurin fand, in verdünnteren Lösungen leichter vor sich, als in concentrirteren; die Umwandlung in Cyanat ist jedoch nicht so bedeutend, wie für gewöhnlich angenommen wird. *Sm.*

G. A. Goyder[2]) brachte weitere Beiträge zur *Chemie des Cyanidprocesses für die Auflösung von Gold.* — Die Anwesenheit löslicher *Sulfide* in der Cyanidlösung verzögert ganz bedeutend die Auflösung des Goldes: Zu 50 ccm einer 0,2 proc. Lösung von Cyankalium setzte man 1 ccm Schwefelwasserstoffwasser; ein Goldblatt wurde selbst bei 15 Minuten langem Schütteln kaum angegriffen[3]). Man gab nun eine kleine Menge *Quecksilberoxyd* hinzu und schüttelte stark; nach drei Minuten war das Goldblatt gelöst, indem sich ein geringer Niederschlag von Schwefelquecksilber abschied. Aehnlich wirkt ein Zusatz von *Bleiacetat*, nur war die Einwirkung langsamer, wenn nicht ein Ueberschufs des Bleisalzes angewendet wird. Hingegen ist ein Zusatz von *Quecksilberchlorid* ebenso wirksam, wie das Quecksilberoxyd. Dieselben Substanzen vernichten auch den schädlichen Einflufs löslicher Alkalisulfide. Thiosulfate hemmen die Auflösung des Goldes nicht. Die Verzögerung der Auflösung des Goldes durch lösliche Sulfide

[1]) Eng. and Min. J. 60, 489, 514; Ref.: Chemikerzeit. 20, Rep. 19. — [2]) Chem. News 73, 272. — [3]) Dieselbe Cyankaliumlösung, *ohne* Schwefelwasserstoff, löst das Goldblatt schon nach ca. drei Minuten langem Schütteln!

63*

rührt offenbar her von einer Absorption des vorhandenen Sauerstoffs, ohne welchen Cyankaliumlösung bekanntlich Gold nicht aufzulösen vermag. — Bei Versuchen, das Gold aus den Cyanidlösungen auszufällen, wurde beobachtet, dafs an einem Ende verbundene Streifen von *Zink* und *Eisen* einen beträchtlichen Verlust an Cyanid hervorrufen, sowie die Ausfällung des Goldes eher verzögern, als befördern. Zink *allein* zersetzt jedoch die Cyanidlösung nicht; aufserdem wird, bei Anwesenheit von Gold, letzteres durch Zink allein aus der Cyanidlösung bei weitem vollständiger abgeschieden, als mit Zink und Eisen. Zur Construction der Fällungskästen sollen daher keine Eisentheile verwendet und die Eisensiebe durch Zinksiebe ersetzt werden. — Die sogenannte *„selective Wirkung“* der Cyanidlösung ist darauf zurückzuführen, dafs eine sehr verdünnte Cyankaliumlösung Gold rascher auflöst, als stärkere Lösungen, und zugleich die begleitenden Metalle, wie Kupfer etc., von der schwachen Lösung nur wenig angegriffen werden, während starke Cyankaliumlösungen bedeutend mehr davon in Lösung bringen. Uebrigens zeigte eine 2 proc., goldhaltige Cyanidlösung noch den gleichen Goldgehalt, nachdem sie ein Jahr lang mit pulverisirtem Kupfererz in Berührung gewesen. *Sm.*

In einer Note über die sogenannte *„selective Wirkung“ des Kaliumcyanids auf Gold* zeigt W. A. Dixon[1]), dafs davon nicht die Rede sein kann, sondern vielmehr in der sehr verdünnten Lösung die Reaction nach der Gleichung: $2Au + 4KCN + O + H_2O = 2Au(CN)_2K + 2KOH$ verläuft. *Sm.*

W. Bettel[2]) stellt für den *Cyanidprocefs* folgende Formeln auf: I. $6KCN + Au_2 + O_2 + 2H_2O = KAu(CN)_2 + KAu(CN)_4 + 4KOH$ und II. $KAu(CN)_4 + Au_2 + 2KCN = 3KAu(CN)_2$. Aufserdem filtrirt Bettel die mit Zink behandelte Lösung, nach schwachem Ansäuern, durch schwammiges Eisen, alsdann durch ein Dolomitfilter. Das schwammige Eisen entzieht der Lösung alles Gold. *Sm.*

S. B. Christy[3]) schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über *die Lösung und Fällung von Cyangold*[4]). — Von theoretischem Interesse ist die Meinung Christy's, dafs den *Golddoppelcyanüren* eine besondere *Säure*, $Au(CN)_2H = AuCN.CNH$, die der Ferrocyanwasserstoffsäure analog wäre, zu Grunde liegt. *Sm.*

---

[1]) Chem. News 76, 281. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 9, 739. — [3]) Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. 26, 735—772. — [4]) Die Löslichkeit von *Goldcyanür* in *Bromwasser* hat F. W. Schmidt übrigens schon 1886 beobachtet; Inaug.-Diss. München 1887.

In einem Schreiben „*Bemerkungen über den Cyanidprocefs*" bespricht J. E. Clennel[1]) die vorhergehende Abhandlung. *Sm.*

George Jones Atkins[2]) beschreibt ein *Verfahren zur Herstellung eines Lösungsmittels für Gold.* Es wird ein trockenes Gemisch von 1 Thl. *Ferrocyankalium* mit etwa 2 Thln. *Chlornatrium* bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Das Product kann in Formen gegossen werden und ist ziemlich luftbeständig; zum Gebrauche löst man es in Wasser. *Sm.*

J. S. C. Wells[3]) bespricht als *Beitrag zur Chemie des Cyanidprocesses* die *Löslichkeit* von Gold in Kaliumzinkcyanid, $Zn(CN)_2 . 2KCN$, welche wahrscheinlich auf folgender Gleichung beruht: $2\{Zn(CN)_2 . 2KCN\} + 2Au + H_2O + O = 2Au(CN)_2K + 2Zn(CN)_2 + 2KOH$. *Sm.*

G. Kroupa[4]) beschreibt weiter die *Anlage für den Cyanidprocefs in Worcester (Transvaal) (Modification von Siemens und Halske).* Um Verluste an Kaliumcyanid zu vermeiden, werden aus den Amalgamationsrückständen (tailings) erst organische Substanzen und saure Salze durch Waschen mit einer sehr schwachen, Natronlauge enthaltenden Cyanidlösung entfernt. Dann werden die Tailings mit ungefähr dem halben Gewicht 0,05- bis 0,08 proc. Kaliumcyanidlösung ausgelaugt, die goldreichen Laugen durch 0,01 proc. Cyanidlösung und diese wieder durch Wasser verdrängt. Die Ausbeute an Gold beträgt 74 Proc. Einmal im Monat werden aus den geschlossenen Zersetzungszellen die mit 2 bis 12 Proc. Gold bedeckten Bleikathoden herausgenommen, in Barren geschmolzen und durch Abtreiben von Gold befreit. Die Gesammtkosten der Verarbeitung von 1 Tonne Tailings betragen 3 sh. Der Verlust an Kaliumcyanid beträgt auf 1 Tonne Laugegut nur 12 g gegenüber 113 g im Mac Arthur Forrest-Verfahren. Die elektrolytische Fällung erfolgt gleich gut in neutraler, saurer und alkalischer Lösung. Feldtmann konnte aus einem kupferhaltigen Laugegute, dessen Kupfergehalt zur Zersetzung einer 1 proc. Kaliumcyanidlösung ausreichte, durch 0,5 proc. Lösung 70 Proc. des vorhandenen Goldes ausbringen, weil das Gold als Cyanid und nicht als Doppelcyanid in Lösung geht. *Ps.*

W. A. Koneman[5]) rührt zur Gewinnung des Goldes das gepulverte Erz mit Cyanidlauge zum dicken Brei an, läfst einige

[1]) Amer. Chem. Soc. J. [10] 19, 149. — [2]) Patentbl. 15, 288. — [3]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 3, 27. — [4]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 598—600; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 71—72. — [5]) Chemikerzeit. [26] 21, 248.

Zeit stehen und verfährt nach dem Verdünnen weiter wie gewöhnlich. *Sm.*

E. Perrier de la Bathic[1]) schrieb über die *Trockenzerkleinerung und den directen Cyanidprocefs am Witwatersrand*, wo sich dieses Verfahren bewährte, obwohl sonst die trockene Zerkleinerung von Golderzen als „Nothbehelf" betrachtet wird. *Sm.*

J. R. Williams. On the treatment of battery-slimes[2]). — In Transvaal werden die trüben Aufschlämmungen der Golderze mit Kalkmilch äufserst erfolgreich zum raschen Absitzen gebracht. Den Bodensatz verarbeitet man dann nach dem gewöhnlichen Verfahren auf Gold. *v. Lb.*

H. W. James und C. J. Norris[3]) beschleunigen den Cyanidprocefs zum *Extrahiren von Edelmetallen* durch Zusatz gewisser oxydirender Mittel: 1. Verbindungen, die entstehen bei der Einwirkung von Chlor, Brom auf Oxyde, auch Oxyde des Stickstoffs, 2. unterbromige Säure, Hypobromite, 3. unterchlorige Säure, Hypochlorite, 4. Chlorkalk, 5. Oxyde und Oxysäuren des Chlors. Gute Wirkung zeigt auch die Lösung der Substanz, welche entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Chlorkalk mit Alkalicyaniden. *Sm.*

Nach Mulholland[4]) soll der *Bromcyanidprocefs zur Goldextraction* ein gröfseres und schnelleres Ausbringen gewährleisten, als andere Verfahren. Der Procefs beruht auf der gleichzeitigen Verwendung von Brom und Cyankalium: $4\,Au + 8\,KCN + 2\,Br + 7\,O + H_2O = 4\,Au(CN)_2K + 2\,BrO_3K + 2\,KOH$; bei einem Ueberschufs von Brom entsteht hingegen Bromkalium und Cyanwasserstoff; die verbrauchte Menge Cyankalium ist kleiner als beim Cyanidprocefs; das Brom kann wieder gewonnen werden[5]). *Sm.*

Die *Goldlaugerei mit Cyankalium*[6]) wird bekanntlich durch Sauerstoff beschleunigt, weshalb die Chem. Fabrik a. A. vorm. E. Schering einen Zusatz von *Persulfaten* zur Lauge vorschlägt. Die Persulfate bewirken auch eine gröfsere Löslichkeit des vorhandenen Silbers. An Stelle der Persulfate lassen sich mit dem gleichen Vortheile *Nitro-* und *Nitrosoverbindungen* verwenden, z. B. Nitrobenzol, Nitrophenol, Dinitrophenol, nitrobenzolsulfosaures Natrium, Nitroglycerin, Nitrokresole u. a.[7]). *Sm.*

---

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 92. — [2]) Chem. News 76, 192—193. — [3]) L'industrie électrochim. 1, 60; Chemikerzeit. 21, Rep. 381. — [4]) Berg- u. Hüttem. Zeitg. 55, 66; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 876. — [5]) Die Löslichkeit von Goldcyanür in Bromwasser hat F. W. Schmidt bereits 1886 nachgewiesen; vgl. dessen *Inaugural-Dissertation*, München 1887. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 507; D. R.-P. Nr. 85239. — [7]) D. R.-P. Nr. 85244.

Goerlich und Wichmann[1]) schlagen zur *Beschleunigung der Cyanlaugerei goldhaltiger Erze* vor, aufser dem Persulfat der Lösung gleichzeitig ein lösliches Halogensalz zuzusetzen. Dadurch wird die für die Auflösung des Goldes nöthige Zeit auf ungefähr ein Fünfzehntel herabgesetzt, und es löst sich unter gleichen Umständen 16 mal so viel als mit Cyankalium allein und 5 mal so viel als mit Cyankalium und Persulfat ohne Halogensalz. Merkwürdiger Weise braucht die Menge des letzteren ein Fünftel des zugesetzten Persulfatgewichtes nicht zu übersteigen und kann auf ein Fünfzehntel desselben ohne wesentliche Aenderung der Wirksamkeit herabsinken. *Sm.*

Joachim H. Burfeind[2]) bespricht den Zusatz von *Natriumsuperoxyd beim Cyanidprocefs.* Derselbe besitzt nur praktischen Werth, wenn die Erze Sulfate alkalischer Erden enthalten und scheint auch dann noch problematischer Natur zu sein. *Sm.*

W. H. James[3]) verbesserte das *Verfahren zur Extraction von Edelmetallen* aus ihren Erzen, indem er der Cyanidlösung *Wasserstoffsuperoxyd* zusetzt. *Sm.*

Das Keith'sche *Cyanidverfahren*[4]) wird in Südafrika hauptsächlich von Paddon und Tudhope — Consolidated Investment Company — benutzt. Keith's Verbesserung beim Lösungsprocefs besteht in der Zugabe einer gewissen Menge von *Quecksilbercyanid* zur Cyankaliumlösung; z. B. benutzt man eine Lösung mit 0,05 Proc. Cyankalium und 0,025 Proc. Quecksilbercyanid. Aus der erhaltenen Cyanlauge werden Gold nebst Quecksilber elektrolytisch auf amalgamirten Kupferplatten niedergeschlagen. Man kratzt das Goldamalgam ab und trennt durch Destillation. Die Anode ist in einer besonderen Abtheilung, umgeben von einer Alkalisalzlösung, untergebracht, weshalb das Cyankalium bei der Elektrolyse wenig zersetzt wird. $E = 0{,}5\,V$; $D = 0{,}5\,A$ pro 1 qm. *Sm.*

J. J. Hood[5]) verfährt zur *Gewinnung von Metallen* derart, dafs er die Erze mit der Lösung eines weniger werthvollen Metalles behandelt, wodurch letzteres niedergeschlagen wird, während das werthvollere Metall in Lösung geht. Für Gold- und Silbererze eignet sich ein Gemisch aus einem Cyanid und einem Quecksilber- oder Bleisalz; die Lösung wird alkalisch gemacht. Zur Abscheidung des Goldes u. s. w. aus der resultirenden Lösung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 88201. — [2]) Chemikerzeit. [41] 21, Rep. 126, 142; Eng. and Min. J. 63, 399. — [3]) Chemikerzeit. [6] 21, 43. — [4]) Daselbst [41] 21, Rep. 126, 142; Eng. and Min. J. 63, 377. — [5]) Chemikerzeit. 20, 23; Engl. Pat. Nr. 14155.

dient vorzugsweise eine Mischung von fein vertheiltem Kupfer und Zink. *Sm.*

E. H. Johnson[1]) beschreibt die *Reduction des Zink-Gold-Schlammes* auf den „Princefs Works". Statt der üblichen Calcinationsmethode wird hierbei das Zink durch 10 proc. Schwefelsäure entfernt. *Sm.*

Christy und Butters[2]) machten Angaben *über die Lösung und Fällung von Cyangold*, L. Ehrmann stellte Versuche an *über die Ausfällung des Goldes aus Cyanidlaugen* vermittelst Zink resp. eines „Kupfer-Zinkpaares" [3]) und Stockhausen sprach sich dahin aus, dafs *Goldproben von Cyanidgold* nur dann richtig ausfallen, wenn dieselben dem geschmolzenen Metall nach kräftigem Umrühren entnommen werden. *Sm.*

H. Becker[4]) berichtete über die *Fällung des Goldes aus cyankalischer Lösung durch die Kupfer-Zinkkette.* Nach Versuchen von Ehrmann wird das Gold aus cyankalischer Lösung durch Zink rascher und vollständiger niedergeschlagen, wenn man die Lösung auf 80° hält und mit anderen Metallen verunreinigtes oder mit Kupfer überzogenes Zink verwendet. Es entstehen dann locale galvanische Ströme, welche die Fällung des Goldes begünstigen. Der Kupferüberzug wird durch kurzes Eintauchen der Zinkstücke in eine ammoniakalische Kupfersalzlösung erhalten. *Wy.*

A. v. Gernet. Gold, cyanide procefs; comparison of zink and electrical methods of precipitation[5]). — Der Verfasser bespricht die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Goldgewinnungsmethoden am besten anwendbar sind. *Hz.*

Nach Alfred James[6]) gelingt die *Goldfällung aus verdünnten oder unreinen Cyanidlaugen* vermittelst *Zink*-Spänen sicher, wenn Soda in geringem Ueberschufs — meist genügt schon 0,025 Proc. — hinzugefügt wird. *Sm.*

Ueber das Schmelzen und Raffiniren von Cyanid-Gold in Witwatersrand (Südafrika) berichtete Arthur Caldecott[7]). — Derselbe nimmt das Verrösten des Goldschlammes, der durch

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 740. — [2]) Chem. News 75, 309 f. — [3]) Naturgemäfs wirkt letzteres besser als Zink für sich allein. Die Ausfällung des Goldes wird durch Erwärmen unterstützt, doch ist diese Thatsache technisch kaum verwendbar, da es sich um sehr grofse Flüssigkeitsmengen handelt. — [4]) L'industrie élektrochim. 1, 60; Chemikerzeit. 21, Rep. 296. — [5]) Johannesburg. Chem. and Metall. Soc., Oct. 1896; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 16, 145—146. — [6]) Chemikerzeit. 21, Rep. 126, 142; Transact. of the Inst. of Min. Eng. 1897. Chicago Meet. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 3.

Ausfällen des Goldes aus den Cyanidlaugen durch Zinkspäne erhalten wird, in dem gleichen Tiegel vor, in dem das Verschmelzen erfolgt, um Verluste möglichst zu vermeiden. Das Röstgut schmilzt er nieder I. mit Quarzsand und Salpeter[1]); II. mit Borax[1]); III. mit Borax und Soda[1]), mit oder ohne Quarzsand; IV. mit Kohle. Im letzteren Falle mufs dem Verschmelzen eine Cupellation folgen, weil das Gold sonst bleihaltig würde. *Sm.*

J. C. Montgomerie[2]) beschreibt ein Verfahren zum *Behandeln von Cyanidlösungen*, wobei die Lösung durch ein Kohlefilter filtrirt wird und man das mit Cyan und dessen Verbindungen beladene Filter erhitzt. Durch Condensation der resultirenden Gase erhält man Cyanammonium und andere Ammonsalze. Die regenerirte Kohle wird so lange als Filtermasse benutzt, bis sie genügend mit Edelmetall beladen ist; dann erst gewinnt man letztere. Auch lassen sich aus dem Cyanammonium neuerdings Cyanverbindungen wiedergewinnen. *Sm.*

Croasdale. Elektrolytische Goldfällung aus Cyanlösungen[3]). — Zur Goldabscheidung wird die schon vom Siemens'schen Verfahren bekannte Anwendung von Bleikathoden empfohlen, aufserdem soll als Anode Zink genommen werden, wobei schon ein Element entsteht, das keiner Stromzuführung mehr bedarf. Trotzdem wird aber ein Zusatzstrom empfohlen, weshalb, ist dem Referenten nicht ersichtlich. Die aus den elektrolytischen Trögen kommende Lösung bildet ein wirksames Lösungsmittel für Gold. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird Zusatz von Salz empfohlen. *Bs.*

E. Andreoli. Elektro-Deposition and Recovery of Gold[4]). — Andreoli schildert die Schwierigkeiten, welche sich der elektrolytischen Goldgewinnung aus sehr verdünnten cyankaliumreichen Erzlaugen entgegenstellen. Er zeigt, dafs als einzig haltbare Anode Bleisuperoxydplatten sich bewähren, da alle Metalle und auch Kohlen stark angegriffen werden, den Elektrolyten verunreinigen und so zu Nebenreactionen Veranlassung geben; daran schliefst sich die eingehende Beschreibung der von ihm gebrauchten technischen Anordnung. *Bs.*

M. Netto[5]) berichtete über eine *Silber- und Goldfällung*, bei welcher das Cyan der Cyanidlösung nach erfolgter Operation wieder nutzbar gemacht wird. Aus der Lösung scheidet man mittelst

---

[1]) Alle Salze wasserfrei! — [2]) Chemikerzeit. [38] 21, Rep. 381. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 315. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 96—97. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 1896/97, S. 199; D. R.-P. Nr. 88952.

Salzsäure Silber als Chlorsilber ab, welches letztere in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. Das Filtrat vom Chlorsilber wird elektrolysirt, wobei darauf zu achten ist, dafs die Flüssigkeit eine genügende Menge Salzsäure enthält. Als Kathode dient Gold, Platin oder Kohle. Die Restlauge wird alkalisch gemacht und kann sofort wieder verwendet werden; dieselbe ist so lange brauchbar, als der Chlorkaliumgehalt nicht zu grofs geworden ist. — Die Erfindung besteht demnach darin, die während des Betriebes sauer gewordene Lauge mit Alkali zu neutralisiren. *Sm.*

G. Kroupa. Elektrolytische Goldscheidung [Möbiusprocefs][1]). — Es werden nach einem Referat über den Möbiusprocefs Neuerungen besprochen. Die wesentlichste ist eine aus Silber oder einem versilberten Material hergestellte endlose Kathode, welche auf zwei Walzen in sich zurückläuft und ganz im Bade untergetaucht ist. Die Stromzuführung geschieht durch Bürsten. Ein Abstreicher entfernt, auf der Unterseite der Kathode arbeitend, das abgeschiedene Silber, das auf ein Tuch fällt, welches sich ebenfalls in sich zurücklaufend auf zwei Walzen bewegt und so das Silber continuirlich aus dem Bade entfernt. Die Anoden liegen in Kästen mit porösem Boden über der Kathode. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Kali- oder Natronsalpeter, mit Salpeter- oder Schwefelsäure angesäuert. In dieser bleibt alles Kupfer und etwas Silber gelöst. Das Abstreichen des Silbers von der Kathode verhindert jeden Kurzschlufs, so dafs man, wenn man die Elektroden einander nähert, den Badwiderstand sehr vermindern kann. Nach Borchers mufs bei wachsendem Kupfergehalt der Anoden der Salpeterzusatz erhöht und die Stromdichte von 300 auf 200 Amp. pro Quadratmeter vermindert werden. Da die Anodenplatten ganz der Stromwirkung ausgesetzt sind, bleiben keine Anodenreste, die man wieder einschmelzen müfste. *v. Lb.*

De Lunay[2]) beschrieb einen *Glühofen für zinkhaltiges Gold vom Cyanidverfahren*, bei welchem zur Oxydation und Verschlackung des Zinks das Princip eines Flammen- und Muffelofens combinirt ist. Das geglühte Gold wird mit Natriumbicarbonat, Borax, Kieselsäure, zuweilen auch Flufsspath geschmolzen. *Sm.*

F. Gutzkow. Scheidung von Gold und Silber aus armem güldischem Silber[3]). — Die Scheidung von hoch kupferhaltigem güldischem Silber in die Bestandtheile Gold, Silber und Kupfer

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **44**, 84—86. — [2]) Chemikerzeit. [88] **20**, Rep. 264. — [3]) Eng. and. Min. J. **63**, 380; Ref.: Chemikerzeit. **21**, Rep. 125.

bietet viel Schwierigkeiten. Das Verfahren des Verfassers beruht darin, dafs das stark kupferige Gold-Silber in verdünnter Schwefelsäure in einem Gufseisenkessel über freiem Feuer gelöst wird. Concentrirt man dann die Säure, so fällt das Kupfersulfat aus, das das Gold-, Eisen- und Bleisulfat mit sich reifst, während das Silbersulfat gelöst bleibt und abgehebert wird. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten und Verdünnen das gelbe Silbermonosulfat aus, das auf Silber verarbeitet wird. Der Kupfersulfatniederschlag wird mit Wasser gekocht, und aus der Lösung das Kupfersulfat gewonnen. Der Rückstand enthält die gesammte Goldmenge, unlösliche Sulfate anderer Metalle und Krätzen. *Hz.*

P. Truchot[1]) verwendet zur *Bestimmung von Gold und Silber in goldhaltigen Mineralien* Brom als Lösungsmittel. 100 bis 200 g des fein gepulverten Minerals werden unter öfterem Umrühren sorgfältig geröstet. Das erkaltete Röstgut wird mit gesättigtem Bromwasser 36 Stunden lang behandelt; man filtrirt, wäscht gut aus, dampft nach dem Ansäuern mit Salzsäure bis auf ca. 200 ccm ein und fällt aus der nochmals filtrirten Flüssigkeit das Gold durch schwefelsäurehaltige Eisenvitriollösung unter schwachem Erwärmen. Das pulverförmig abgeschiedene Gold wird filtrirt, ausgewaschen und geglüht. Dem silberhaltigen Rückstand von der Brombehandlung entzieht man das Silber durch kochende Chlorammoniumlösung, wodurch Bromsilber gelöst wird. Man filtrirt heifs und bestimmt das Silber als Bromsilber. *Sm.*

W. Borchers[2]) beschreibt einen Apparat zur Ausführung von Richard's Verfahren der Scheidung von Gold und Silber durch Verflüchtigung. Das Metallkorn kommt auf die eventuell mit Magnesia oder dergleichen ausgefütterte Aushöhlung eines Kohlenstabes von 6 bis 8 mm Volldurchmesser, der zwischen zwei etwa 40 mm dicken Kohlenstäben eingesetzt ist. Durch die Vorrichtung, die in einen kleinen Chamottetiegel eingesetzt ist, wird ein Strom von 5 Amp. auf einen Quadratmillimeter Querschnitt des dünnen Kohlenstabes geschickt, nachdem, um letzteren vor schnellem Verbrennen zu schützen, einige Stücke Holzkohle in den Boden des Tiegelinneren geworfen sind. *Ps.*

Jul. Peterson. Quantitative Bestimmung von Gold durch Titrirung[3]). — Die Bestimmung von Gold mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon giebt zu hohe Resultate. Zuverlässige Resultate

---

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 275; Ann. Chim. anal. appliq. 1896, 1, 365. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 85—86. — [3]) Ref.: Chemikerzeit. 21, Rep. 307; nach Tidsskrift Physik og Chemi 1; 341.

werden erhalten, wenn das Gold in Königswasser mit einem Ueberschuſs von Chlorwasserstoff aufgelöst, mit Chlornatrium zur Trockne eingedampft, mit Wasser versetzt und abermals eingedampft, dann oxalsaures Natron zugesetzt und nach der Reduction der Ueberschuſs mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt wird. Quecksilber- und Kupferchlorid wirken nicht nachtheilig auf das Resultat, wenn ein groſser Ueberschuſs von Natriumoxalat verwendet wird, so daſs das oxalsaure Kupferoxyd noch nach der Reduction sich aufgelöst hält. Bei Gegenwart von Platin ist die Methode nicht brauchbar. Das Verhältniſs der freien Oxalsäure beruht nach den Versuchen darin, daſs das frisch gefällte Gold durch die Berührung mit der Luft den in derselben befindlichen Sauerstoff auf Oxalsäure überzuführen vermag und auf diese Weise oxydirend wirkt. Verfasser machte nun die Versuche in einer geschlossenen Kochflasche, mit Kohlensäure gefüllt und mit Kühlrohr versehen. Die Flüssigkeit wurde drei Viertel Stunden schwach gekocht, wobei ununterbrochen Kohlensäure zugeführt wurde, was auch der Fall war, wenn die Flasche abgekühlt wurde. Dieses Verfahren gab sehr genaue Resultate und man ersieht daraus, daſs die Titrirung des Goldes in saurer Flüssigkeit sich nur mit Sicherheit ausführen läſst, wenn der Zutritt der Luft ausgeschlossen ist. *Hf.*

L. Vanino. Ueber das Verhalten der durch unterphosphorige Säure gefällten Elemente gegen Wasserstoffsuperoxyd und über die Anwendbarkeit der Reaction zum qualitativen Nachweis von Arsen, Antimon und Wismuth bei Gegenwart von Edelmetallen [1]. (Vorläufige Mittheilung.) — Von den Elementen, welche durch unterphosphorige Säure gefällt werden, lösen sich Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth in Wasserstoffsuperoxydwasser wieder auf. Deshalb kann man diese Elemente von Gold trennen, indem man dann den Niederschlag mit unterphosphoriger Säure mit Wasserstoffsuperoxydwasser auswäscht, und im Filtrat wieder mit unterphosphoriger Säure fällt. *v. Lb.*

H. van F. Furmann [2]) giebt eine Anleitung für die *Laboratoriumsproben zur Controle der Goldextraction aus Erzen vermittelst des Cyanidprocesses.* *Sm.*

Chas. J. Ellis [3]) veröffentlichte *Bemerkungen über die Cyanid-Endlaugen und eine Methode zu deren Untersuchung.* — Zunächst werden die Ursachen der „Cyanidverluste“ betrachtet, von denen

---

[1]) Ber. 30, 2001—2003. — [2]) Transact. of the Amer. Inst. Min. Eng. 26, 731—734. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. [1] 16, 115—121.

folgende: 1. Verunreinigung des Cyanids mit gewissen Bestandtheilen der Erze; 2. Einwirkung des Zinks auf das Cyanid in den Fällungskästen; 3. Zersetzung des Cyanids beim Stehen seiner Lösung an der Luft, resp. durch lange andauernden Contact mit lufthaltigem Wasser u. dergl., am wichtigsten sind. Praktische Bedeutung besitzt ferner in hohem Grade die Anwesenheit von Schwefelkalium, indem letzteres, wie Ellis ganz besonders hervorhebt, die Auflösung von Gold und Silber durch Cyankalium sehr verzögert, oder auch theilweise verhindert. Etwa vorhandenes Kaliumsulfid mufs also entfernt werden, was am besten durch Zusatz von Bleisalzen u. A. geschieht. Aufserdem konnte nachgewiesen werden, dafs Gold resp. Silber aus den Erzen lediglich durch Zinkkaliumdoppelcyanid, das kein freies Cyankalium mehr enthält, ausziehbar ist, dafs aber die Lösung dieses Salzes meist besser wirkt, wenn dieselbe mit freiem Alkali oder Sulfid behandelt wurde. — Die *„Cyanidverluste“* werden bestimmt durch Schütteln einer Probe des Erzes mit einer Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalte, indem man nach beendeter Operation das noch vorhandene Cyanid titrirt. Die Ursache des „Cyanidverlustes“ läfst sich annähernd feststellen durch Verdampfen eines aliquoten Theiles der Cyankaliumlösung von vorheriger Operation, Zersetzen des Cyanidgemisches mit starker Schwefelsäure und Bestimmung der erhaltenen Metallsulfate vermittelst der bekannten Methoden; man nimmt dabei an, dafs das Zink in Form von Zinkkaliumcyanid, das Kupfer als Cuprokaliumcyanid und das Eisen als Kaliumferrocyanid zugegen war. — Um *freies Cyankalium* in der Endlauge bei Anwesenheit von Carbonat zu bestimmen, wird letzteres mit Hülfe von Baryumchlorid resp. -nitrat vor der Titration entfernt; vorhandenes ätzendes Alkali mufs durch Zufügen von Bicarbonat, was mit aller Vorsicht vorzunehmen ist, zuerst in Carbonat umgesetzt werden, um dasselbe dann auf gleiche Weise entfernen zu können. — Das *gesammte Cyan* verwandelt man durch Schütteln mit Ferrohydroxyd oder -carbonat bei Gegenwart von etwas Aetzkali in Ferrocyankalium, gemäfs den Gleichungen: $6\,KCN + FeO = Fe(CN)_6K_4 + K_2O$; $3\,Zn(CN)_2 . 2\,KCN + 2\,FeO + 4\,K_2O = 2\,Fe(CN)_6K_4 + 3\,ZnO_2K_2$; etc. Das Filtrat vom überschüssigen Ferrohydroxyd oder -carbanat theilt man in zwei Portionen, von denen die eine zur Bestimmung des Ferrocyankaliums und des Sulfocyanides, die andere zur Bestimmung beider Körper nebst dem anwesenden Chlorid dient; angewendet wird die Titration nach Volhard mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Das Ferrocyankalium bestimmt man für sich dadurch,

dafs man es mit Ferrisalz in Berlinerblau überführt, dieses nach dem Auswaschen durch Kochen mit Aetzkali zerlegt und im Filtrat vom Eisenhydroxyd das zurückgebildete Ferrocyankalium titrirt. Das Filtrat vom Berlinerblau enthält alles Sulfocyanid, welches nach der Entfernung des Eisens mit Aetzkali in der neutralisirten Flüssigkeit durch Normal-Kupferlösung bei Gegenwart einer reducirenden Substanz (SO_2) titrirt wird[1]). Den Gehalt an Cyan im Cyankalium und Zinkkaliumcyanid erhält man durch Titration der Endlauge vermittelst Silberlösung bei Gegenwart von freiem Alkali, unter Anwendung von Jodkalium als Indicator. Oder man versetzt die Endlauge[2]) in einer Retorte mit genügend Zinksulfat, um alles Ferrocyankalium in unlösliches Ferrocyanzink überzuführen, und destillirt die Blausäure aus dem Cyankalium und dem Zinkkaliumcyanid nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure über in Kalilauge, worauf man diese Lösung mit Silbernitrat titrirt. In der Retorte bleibt das Ferrocyan als Zinksalz (unlöslich), das Rhodanid, das Chlorid etc. im gelösten Zustande, die weitere Bestimmung geschieht, wie oben aus einander gesetzt. — Drei weitere Portionen der Endlauge werden verwendet zur Bestimmung des *Carbonates*, *Oxalates* und *Sulfates.* Die eine versetzt man mit überschüssigem Chlorbaryum, die beiden anderen mit einem Ueberschufs von Chlorcalcium. Den Chlorbaryumniederschlag behandelt man mit Salzsäure, so dafs Baryumsulfat zurückbleibt. Der eine Chlorcalciumniederschlag wird verglüht; die Titration des Glührückstandes mit Normal-Salzsäure ergiebt Carbonat + Oxalat. Den anderen Chlorcalciumniederschlag suspendirt man in Wasser, zersetzt mit Salzsäure und titrirt die frei gewordene Oxalsäure mit Permanganat. — Das *lösliche Sulfid* der Endlauge bestimmt man colorimetrisch mit einer stark verdünnten Bleisalzlösung[3]). — Approximativ können *Cyanate*, *Cyanurate*, *Ammoniumsalze* und *Harnstoff* bestimmt werden, wie folgt: Man fügt zur Flüssigkeit einen geringen Ueberschufs von Baryumnitrat[4]). Zum Filtrat vom Baryumcarbonat resp. -cyanurat giebt man einen geringen Ueberschufs von Silber-

---

[1]) Methode von Barnes und Liddle; siehe Sutton's Lehrbuch der Titrirmethode, S. 177. — [2]) Enthält die Endlauge *Sulfid*, so wird dieses durch Bleicarbonat vor dem Zusatz des Zinksalzes entfernt. — [3]) Ellis benutzt eine *Bleisalzlösung*, von der 100 grains 0,01 bis 0,02 grains K_2S äquivalent sind; es kann weniger als 1 Thl. Sulfid in 1000000 Thln. Endlauge nachgewiesen werden. — [4]) Bei Anwesenheit von kaustischem Alkali setzt man vor der Fällung mit Baryumnitrat eine genügende Menge kohlendioxydhaltiges Wasser zu.

lösung, worauf der Niederschlag aus Cyansilber, Ferrocyansilber, Rhodan- und Chlorsilber etc., neben cyansaurem Silber, besteht. Letzteres wird dem Niederschlage durch verdünnte Salpetersäure entzogen und seine Quantität durch Titration des gelösten Silbers nach Volhard ermittelt. Um die Menge des vorhandenen Cyanurates zu erhalten, fällt man statt mit Baryum- mit Calciumnitrat; hierbei bleibt Calciumcyanurat gelöst und läfst sich im Filtrate zusammen mit dem Cyanat bestimmen. Aus dem ursprünglichen Filtrat vom Gesammt-Silberniederschlag fällt man den geringen Silberüberschufs vermittelst Kochsalzlösung und benutzt das Filtrat vom Chlorsilber in bekannter Weise zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation mit Alkalien. Wird die Destillation bei niedriger Temperatur durchgeführt und nicht zu lange andauern gelassen, so geht höchstens eine Spur vom Harnstoff als Ammoniak über, vorausgesetzt, dafs auch nur ein geringer Ueberschufs von Aetzlauge angewandt wurde. Den Harnstoff selbst bestimmt man im Destillationsrückstande volumetrisch in Form von Stickstoff nach Zersetzung mit Hypobromit. — Die *Alkalinität* der Endlaugen wird durch Titration ermittelt; die Wirkungsweise der verschiedenen Indicatoren, sowie anderer diesbezüglicher Erscheinungen ist sorgfältig in Betracht zu ziehen. — Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen *Kupfer* in den Endlaugen müssen vorstehend beschriebene Methoden entsprechend modificirt werden. *Sm.*

J. S. Maclaurin[1]) untersuchte *die relativen Gewichte von Gold und Silber, welche aus Legirungen dieser Metalle durch Cyankalium gelöst werden.* — Er fand, dafs eine $^1/_2$ proc. Lösung von Cyankalium innerhalb zwei Stunden aus einer Legirung mit 20 Proc., 50 Proc., 80 Proc. Gold 20,0 Proc., resp. 47,8 Proc., resp. 77,5 Proc. Gold löst, so dafs also praktisch die Gesammtmenge des Goldes in der Legirung beim Laugen mit Cyankalium in Lösung geht. Augenscheinlich werden Gold und Silber aus ihren Legirungen gelöst im Verhältnifs ihrer Atom-Volumina, die nur wenig von einander differiren. *Sm.*

A. Liversidge. The crystalline structure of gold and platinum nuggets and gold ingots[2]). — Die Edelmetall-Nuggets — gröfsere Klumpen, welche sich in den Seifen finden — sind, wie durch zahlreiche Photographien gezeigt wird, deutlich krystallinisch und zeigen oft Einschlüsse von Brauneisenstein, Quarz und Thon; dagegen zeigen die Nuggets keine concentrische Schichtung, die auf einen allmählichen Absatz aus der Lösung deuten

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 1276. — [2]) Daselbst **71**, 1125—1131.

würde. Künstliche Goldklumpen zeigen ebenfalls krystallinische Structur, weshalb man aber noch nicht sicher die Entstehung der Nuggets aus Schmelzflufs folgern kann. Wahrscheinlich sind sie in den Goldgängen entstanden und haben beim Transport in die Seifen abgerundete Form erhalten. *Hz.*

Louis[1]) berichtete über *amorphes Gold.* — Er unterscheidet zwei Modificationen von Gold: das gewöhnliche *gelbe* und das amorphe *braune.* Amorphes Gold, erhalten durch Ausziehen einer Goldsilberlegirung mit Salpetersäure, besafs das spec. Gew. 19,511, nach dem Glühen 18,725, nach dem Schmelzen 19,1865. Ein gleiches Resultat ergab Gold aus seinen Legirungen mit Kupfer, Blei und Zink, wobei dessen specifisches Gewicht durch den variirenden Goldgehalt der Legirung *nicht* beeinflufst wird. Das amorphe Gold verwandelt sich beim Erhitzen ganz allmählich in das gelbe Metall. Liversidge erhielt hexagonales Gold durch Reduction einer Lösung von Chlorgoldnatrium mit Kupfer- oder Schwefelkies. *Sm.*

W. Mietzschke[2]) besprach das *Verhalten des Goldes in Pyriten bei deren Verwitterung.* Goldhaltige Pyrite zeigen die merkwürdige Erscheinung, dafs beim Fortschreiten des Verwitterns derselben das Gold sich successive in die Mitte der Masse zieht. So fand Mietzschke in völlig verwittertem Kiese zuletzt mehrere Körnchen reines Gold; gut ausgebildete Pyritkrystalle wiesen nach vollständiger Verwitterung in der Mitte ein meist Kryställflächen besitzendes Goldkörnchen auf. *Sm.*

Parker C. McJlhiney[3]) berichtete über die *Einwirkung von Eisenchlorid auf metallisches Gold.* — Es konnte nachgewiesen werden, dafs reine Salzsäure auch bei Gegenwart von Luft und Eisenchlorid bei Luftabschlufs auf Gold nicht einwirkt, während Eisenchlorid als sehr energischer Chlorüberträger fungirt, wenn Salzsäure sowie Sauerstoff zugegen sind. Diese Thatsache erklärt die Löslichkeit von Gold in den Cementwässern und in anderen Wässern, die Eisen, Säure und Kochsalz enthalten[4]). *Sm.*

U. Antony und A. Lucchesi. Ueber den Cassiuspurpur[5]). — Die Verfasser nehmen an, dafs die rothe Farbe des Goldpurpurs von fein vertheiltem metallischem Golde herrühre. Sie schliefsen dies aus der Möglichkeit, auch andere Körper durch Reduction von Goldchloridlösungen roth zu färben. So entsteht

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 63. — [2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 199. — [3]) Amer. J. Science 2, 10, 293. — [4]) Vielleicht ist das spurenweise Vorkommen von Eisenchlorid im Seewasser gleichfalls die Ursache der geringen Löslichkeit von Gold in jenem; F. W. Schmidt. — [5]) Gazz. chim. ital. 26, 195—196.

ein rothgefärbter Körper bei Einwirkung von Quecksilberchlorür auf Goldchloridlösung am besten bei Gegenwart von Baryumsulfat, ebenso durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Goldchlorid. *Ltm.*

M. Carey Lea. Ein Experiment mit Gold[1]). — Eine gewogene Menge reinen Goldes wird aufgelöst und die Lösung zweimal zur Trockne eingedampft. Das gebildete Chlorid wird dann mit so viel Wasser aufgenommen, dafs sich in je 10 ccm 1 g metallisches Gold befindet. Von dieser Lösung wird 1 ccm zu 15 ccm einer 10 proc. Lösung von Natriumhypophosphit, sowie ein Tropfen Schwefelsäure gegeben. Sobald die Lösung — nach zwei bis vier Minuten — sich dunkel zu färben beginnt, werden 30 ccm Wasser hinzugefügt. Die Lösung nimmt dann eine durchsichtige, grüne Färbung an, trübt sich jedoch allmählich. Wird nach Verlauf einer Stunde filtrirt, so ist das Filtrat grün oder nimmt bald diese Farbe an; es bleibt eine Zeit lang durchsichtig, trübt sich aber dann aufs Neue. Der Vorgang wiederholt sich mehrere Male. Die Färbung wird nicht durch das olivgrüne Oxyd des Goldes AuO hervorgerufen, sondern verdankt ihre Entstehung einer kleinen Menge Gold, das in seiner blauen Modification in sehr feiner Vertheilung vorhanden ist und mit der gelben Farbe der unzersetzten Lösung die grüne Färbung giebt. Bewiesen wird diese Erklärung dadurch, dafs bei den obigen Filtrationen eine blauschwarze Masse zurückbleibt, die freies Gold ist. *Hz.*

F. W. Schmidt[2]) brachte weitere *Beiträge zur Kenntnifs der Goldhalogenverbindungen*[3]). Früher ausgeführte Versuche hatten dargethan, dafs die üblichen Darstellungsmethoden von *Aurochlorid* bezw. *-bromid* nur schwer zu reinen Präparaten führen. Bisher hatte man die *Aurihalogenide* stets im offenen Gefäfs erhitzt. Um eine Zersetzung durch Luft zu vermeiden, wurde nun die Erhitzung in einem Rundkolben, und nicht auf freiem Feuer, sondern *im Paraffinbade*, vorgenommen: die Abspaltung des Halogens — $AuX_3 = AuX + X_2$; $X = Cl, Br$ — vollzieht sich so ganz allmählich und in der Atmosphäre des betreffenden Halogens. Bei *Aurichlorid* trat gegen 140° Chlorentwickelung auf; bei 200° war die Umwandlung in *Aurochlorid* vollständig; letzteres zersetzt sich gegen 235°. Aehnlich verhält sich *Auribromid*; gegen 155° vollständige Umwandlung in *Aurobromid*, bei 210° Zersetzung. — Schon zwei Jahre zuvor hatte F. W. Schmidt

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 447—448. — [2]) Chemikerzeit. 20, 483. — [3]) Vgl. auch JB. f. 1887, S. 606; f. 1888, S. 659; f. 1893, S. 590.

beobachtet, dafs *Goldchlorwasserstoffsäure* beim Erhitzen mit *concentrirter Schwefelsäure* gegen 200° *Chlor* abspaltet, obwohl im Allgemeinen concentrirte Schwefelsäure aus Metallchloriden Chlorwasserstoff frei macht [1]). Damals ausgeführte *quantitative* Versuche ergaben eine Abspaltung von ca. 1,8 Mol. Chlor, statt 2 Mol. des Halogens. Die Versuche wurden in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Apparate wiederholt, und lieferten jetzt genaue Resultate. Bei *Aurichlorid* war die Differenz — 0,38 Proc. von der Theorie, wobei übrigens der Versuchsfehler noch durch eine geringe Menge sublimirendes Aurichlorid beeinflufst wird; die Chlorabspaltung beginnt bei 170° und wird bei 210° vollständig. Wie vorauszusehen, verhielt sich *Auribromid*, das jetzt in dem gleichen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde, ganz analog; die Abspaltung des Broms beginnt gegen 155° und ist gegen 200° vollendet; die Abweichung von der Theorie beträgt nur — 0,16 Proc. resp. — 0,02 Proc. Um vollständig einwurfsfrei zu verfahren, wurde ferner bewiesen, dafs das Reactionsproduct thatsächlich aus *Aurochlorid* resp. *-bromid* besteht. — Eine genauere Untersuchung der Reaction zwischen *Goldchlorid* und *Jodkalium* führte einerseits zu einer neuen *titrimetrischen Bestimmung des Goldes*, andererseits zu einer bequemen Darstellungsmethode von *Aurojodid*. Die *jodometrische* Goldbestimmung, welche übrigens ebenfalls schon 1894 ausgearbeitet worden, geschieht derart, dafs auf je 0,1 g gelöstes Gold in einer Stöpselflasche 3 g Jodkalium hinzugefügt werden, wodurch *vollkommene Lösung* eintritt; letztere enthält 2 Mol. *Jod*, welches durch Thiosulfat mit Stärkelösung als Indicator sich glatt titriren läfst. — *Silbernitrat* fällt aus *Goldchlorid*lösung *quantitativ* alles Gold in Form eines *braunen Niederschlages*, bestehend aus 66 Proc. AgCl und 34 Proc. $Au(OH)_3$ [2]). Der Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure, sowie concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen anscheinend ohne Zersetzung und kann wahrscheinlich zur Herstellung von *Aurihydroxyd* dienen. *Sm.*

Ditte [3]) berichtete über die *Eigenschaften des Schwefelgoldes.* — Schwefelwasserstoff fällt sowohl aus neutraler, als saurer, als auch cyankalischer Lösung das Gold als schwarzes Schwefelgold. Letzteres löst sich in Einfach-Schwefelnatrium orangeroth; beim Verdunsten entstehen farblose *Krystallbüschel*, $Au_2S . 2 Na_2S . 20 H_2O$;

---

[1]) Der erste Versuch wurde mit ca. 50 g Substanz ausgeführt. — [2]) Qualitativ war diese Reaction schon Pelletier bekannt. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 55, 67.

aus Lösungen in nur geringem Ueberschufs des Schwefelalkalis scheiden sich feine *Nadeln*, $Au_2S . Na_2S . 10 H_2O$, ab; in der Mutterlauge findet sich in Folge der Reduction des Aurisulfides zu *Aurosulfid* Natriumdisulfid, $Na_2S_2 . 8 H_2O$. Wird Schwefelgold mit wenig Schwefelnatrium behandelt, so verwandelt sich das Ungelöste nach und nach in ein grünliches Pulver von krystallisirtem Gold. Aus der Lösung von Schwefelgold in Schwefelnatrium fällt Schwefel das Gold in Form von Goldsulfid aus. Die Doppelsalze des Schwefelgoldes mit Schwefelkalium sind noch leichter löslich als die Natriumverbindungen; $Au_2S . 4 K_2S_2 . 12 H_2O$ bildet goldfarbene Nadeln. *Sm.*

U. Antony und A. Lucchesi[1]) haben das *Verhalten von Aurisulfid gegen Schwefelalkalien* untersucht. — Das von denselben zuerst dargestellte *Aurisulfid*, Au_2S_3 [2]), löst sich bei niedriger Temperatur in einfach Schwefelalkalien zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die wahrscheinlich *Sulfaurate*, AuS_3M_3, enthält. Diese rothbraune, anfangs geruchlose Lösung färbt sich aber bald hellgelb, wobei sie den Geruch der Polysulfide annimmt. Läfst man nun die hellgelbe Lösung in absoluten Alkohol von 0° einfliefsen, so scheidet sich ein gelbliches, bald krystallin erstarrendes Oel ab. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung der *Sulfaurite*, $AuS_2M_3 = {}^1/_2 Au_2S . 3 M_2S$; ihre Lösung giebt mit Sublimat einen röthlichen, flockigen, mit Chlorcadmium einen gelblichen, mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag. Analysirt wurden das *Natriumsalz*, $Au_2S . 3 Na_2S = 2 AuS_2Na_3$, und das *Silbersalz*, $Au_2S . 3 Ag_2S = 2 AuS_2Ag_3$. *Sm.*

J. S. Maclaurin. Double sulphides of gold and other metals or the action at a red heat of sulphur and gold, when alloyed with other metals [3]). — Wenn man Gold und Silber unter Borax schmilzt und Schwefeldampf in die Schmelze einleitet, so erhält man eine Sulfidschicht, welche sich von dem Borax und dem Metall leicht trennen läfst. Ihre Zusammensetzung entspricht stets einer wechselnden Mischung von Ag_2S und Au_2S. Man erhielt solche Gemische auch, wenn man Streifen aus Goldsilberlegirung in Schwefeldampf hing. Bei mehr als 64,645 Proc. Gold wurde keine völlige Sulfurirung auch bei mehrmaligem Erhitzen in Schwefeldampf erreicht, und diese Mischung entspricht der Formel Ag + Au. Es scheint daher, als ob sich Goldsulfid und Silbersulfid zu einer Verbindung $Au_2S . Ag_2S_2$ vereinigen, welche

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 350. — [2]) JB. f. 1890, S. 641. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1269—1276.

Silbersulfid löst, aber Goldsulfid nicht. Ersetzt man das Silber durch Blei, so erhält man Gemische von Gold- und Bleisulfid (PbS). Bei Eisen giebt es erst Gemische von Goldsulfid und FeS, dann wird mehr Schwefel aufgenommen, ohne dafs eine Mischung $Au_2S + xFeS_2$ erreicht wird. Wendet man Kupfer an, so erhält man Gemische von $xCu_2S + Au_2S$. *v. Lb.*

A. Granger. Sur l'action du phosphore sur l'or[1]. — Beim Wiederholen der Versuche von Schrötter[2], der ein Goldphosphid von der Formel Au_2P_3 beschrieben hat, fand der Verfasser, dafs Phosphordampf über fein vertheiltes Gold geleitet werden kann, ohne dafs eine Reaction eintritt. Dagegen tritt beim Erhöhen der Temperatur auf 400° eine Einwirkung ein, indem das Gold seinen Glanz verliert, grau wird und sich aufbläht. Wird die Temperatur noch weiter gesteigert, so findet keine Reaction mehr statt; die Einwirkung von Phosphor auf Gold ist also auf begrenzte Temperaturen beschränkt. Unter den geeigneten Temperaturbedingungen entsteht ein Goldphosphid, das eine graue, leicht zerbrechliche Masse darstellt, die beim Erhitzen zerfällt, von Chlor und Königswasser leicht angegriffen wird, und der nach der Analyse die Formel Au_3P_4 zukommt. *Hs.*

Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

A. F. Stahl. Gold und Platin in Nikolaje Pawdinsk [Ural][3]. — In dem 350000 ha grofsen District von Nikolaje Pawdinsk, Gouvernement Perm, entstammt das Gold tertiären und posttertiären Sedimenten und findet sich als Seifengold 2 bis 3 m unter der Erdoberfläche. Etwa 15000 bis 20000 kg abbauwürdiges Gold liegen dort noch. Platin wird im Nordwesten auf Kytlym und im Süden des Bezirkes gewaschen. Es findet sich in Körnern bis zu 1 mm Durchmesser. Das unabgebaute Lager von 20000 cbm enthält etwa 7,5 g Platin auf den Cubikmeter. Die Gegend ist auch reich an Eisenerzen, Zinkerzen und Kupfererzen. *v. Lb.*

Victor Meyer[4] berichtete *über die Schmelzbarkeit des Platins im Kohlengebläseofen.* — Es wurde aus völlig feuerfester Erde ein Block geformt und in demselben zwei Vertiefungen angebracht. In die eine der Vertiefungen kam ein *Platin*blech, in die andere ein gleich grofses Blech aus *Platiniridium* (75 Proc. Pt und 25 Proc. Ir). Hierauf wurde der Block durch Anformung

---

[1]) Compt. rend. 124, 498—499. — [2]) Wien. Akad. Ber. 1849. — [3]) Chemikerzeit. 21, 394—395. — [4]) Ber. 29, 850.

eines oberen Theiles aus der gleichen feuerfesten Erde vollkommen geschlossen. Beim Brennen verwandelt sich der so geformte Tiegel in einen durchaus festen und harten Stein, der nun in einem Graphitgebläseofen [1]) erhitzt wurde. Als man nach dem Erkalten den Tiegel zerschlug, zeigte es sich, dafs das Platin zu einer Kugel *geschmolzen* war, während das Platiniridium sich *nicht* geändert hatte. Die Anwendbarkeit einer Legirung von 25 Proc. Iridium mit 75 Proc. Platin, wie sie Victor Meyer [2]) im Laufe seiner pyrochemischen Untersuchungen benutzte, zu Experimenten bei sehr hoher Temperatur ist damit einwurfsfrei bewiesen. *Sm.*

John Spiller. The platinum-silver alloys; their solubility in nitric acid [3]). — Im Gegensatz zu Berthier findet der Verfasser, dafs Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 nicht mehr als 0,75 bis 1,25 Proc. Platin neben Silber aus den Legirungen löst. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 löst nur 0,25 Proc. Platin. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 verwandelt die Legirung in ein voluminöses Gemenge von Platinschwarz und Silbernitrat, so dafs diese Concentration zum Lösen ungeeignet ist. *v. Lb.*

Max Gröger. Ueber die Darstellung von Kaliumplatinchlorür [4]). — Da die Reduction von Kaliumplatinchlorid durch Kupferchlorür eine umkehrbare Reaction ist, indem Kupferchlorid auf Kaliumplatinchlorür oxydirend wirkt, so entfernt Verfasser das Kupfersalz aus dem Reactionsgemisch durch Fällen mit Zinkoxyd. Die Ausbeute an reinem Chlorür ist 70 bis 76 Proc. der theoretischen. Die Methode von Carey Lea, welcher saures Natriumsulfit zur Reduction benutzte, ergab eine Ausbeute von 59 bis 63 Proc. Mit etwas mehr Erfolg versuchte Verf. Kaliumhydrosulfit ($HKSO_2$), welches 65 Proc. Ausbeute ergab. Nach der Methode von Hübl und Pizzighelli, mit Schwefligsäureanhydrid als Reductionsmittel, erhielt Verfasser ca. 60 Proc. Ausbeute, Kaliumhydrosulfitlösung wirkt im Ueberschufs auch auf Kaliumplatinchlorürlösung ein, wobei die Lösung hellgelb wird und einen orangegelben, flockigen Niederschlag ausscheidet, welcher beim Erhitzen Schwefeldioxyd abgiebt und Platinschwarz hinterläfst. In verdünnter Salzsäure löst sich der Niederschlag mit dunkelbrauner Farbe. *Lt.*

F. Kohlrausch [5]) berichtete über *Erscheinungen bei der Elektro-*

---

[1]) Als Heizungsmaterial dient in Stückchen von Haselnufsgröfse zerschlagener Retortengraphit; die Luft wird mit einem sehr kräftigen Gebläse zugeführt. — [2]) *Probleme der Atomistik*, Verh. d. Ges. deutsch. Naturforscher 1, 105. — [3]) Proc. Chem. Soc. 96/97, Nr. 180, S. 118—119. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 152—155. — [5]) Ann. Phys. 63, 423—430.

lyse des Platinchlorids. Bei der Elektrolyse einer 4 proc. Lösung von Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6, mit einer mittleren Stromstärke von 0,053 bis 0,13 Amp. bezw. einer mittleren Kathodenstromdichte von 0,009 bis 0,015 Amp./qcm wuchs die niedergeschlagene Platinmenge mit zunehmender Stromdichte relativ schneller. Gleichzeitig mit dem Platin wurde Wasserstoff abgeschieden und sogleich occludirt, wie sich aus dem Glühverlust des Platinniederschlages ergab; die Menge des Glühverlustes wuchs mit der des Platinniederschlages, nahm aber relativ zu dieser mit wachsender Stromdichte ab. Keinesfalls tritt Platin hierbei achtwerthig auf. An der Anode wurde Chlor entwickelt. — Bei der Elektrolyse einer 15 proc. Lösung von Platinchlorid, $PtCl_4 + 5H_2O$, wird bei Stromdichten unter 0,02 Amp./qcm primär überhaupt kein Platin ausgeschieden. Bei höheren Stromdichten tritt Abscheidung von Platin ein, welche man aber auf secundäre Reduction durch primär abgeschiedenen Wasserstoff zurückführen mufs. Auffallend ist, dafs die Kathode sich sowohl bei der Elektrolyse des Wasserstoffplatinchlorids als bei der des Platinchlorids dem Strom entgegen krümmt. Das Eindringen des elektrolytischen Wasserstoffs in das Platin scheint also eine Zusammenziehung desselben zu bewirken. Bei der Elektrolyse des gelösten Platinchlorids wird an der Anode anfänglich kein Chlor, sondern Sauerstoff entwickelt; es scheint also in Lösung als H_2PtCl_4O aufzutreten und sauren Charakter zu besitzen. Unter der Einwirkung stärkerer Ströme wandelt es sich aber in der Lösung unter Umschlag der Farbe in Dunkelorange in Wasserstoffplatinchlorid um, was sich durch das Auftreten von Chlor statt des Sauerstoffs an der Anode kundgiebt. Die obige Constitution des Platinchlorids erklärt die Unangreifbarkeit der Platinanoden durch elektrolytisches Chlor, da das Platin dann überhaupt nicht als Kation auftritt. *Wy.*

H. W. Wiley. Recovery of wastle platinum chloride [1]. — Zur Wiedergewinnung von Platin aus Platinrückständen schlägt Verfasser Aluminiumfeile oder -späne vor und beschreibt die Operationen eingehend. Er theilt hierbei die gelegentlich gemachte Beobachtung mit, dafs Aluminiumamalgam auch auf absoluten Alkohol, sowie auf Lampenpetroleum einwirkt; auf letzteres unter heftiger Gasentwickelung und Erwärmung des Reactionsgemenges. *Lt.*

Charles H. Herty [2] untersuchte die *gemischten Doppel-*

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. 19, 258—261. — [2] Daselbst 18, 130.

halogenide von Platin und Kalium [1]). — Pitkin [2]) beschreibt eine Reihe von Doppelhalogeniden: K_2PtBr_5Cl, $K_2PtBr_4Cl_2$, $K_2PtBr_3Cl_3$, $K_2PtBr_2Cl_4$, $K_2PtBrCl_5$, die nach ihm wahre chemische Verbindungen und nicht isomorphe Mischungen von K_2PtCl_6 mit K_2PtBr_6 vorstellen. Die genauen Analysen Herty's, bei welchen nach Reduction der Salze im Wasserstoffstrome das Platin, die Halogene und manchmal auch das Kalium bestimmt wurde, zeigten jedoch, dafs die Doppelhalogenide von Platin und Kalium mit mehr als einem Halogen nichts anderes sind als *isomorphe Mischungen* verschiedener Doppelhalogenide mit je einem Halogen: I. Es variiren die neuerdings dargestellten Salze approximativ der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung der Componenten. Keines der Salze entspricht den Formeln Pitkin's, aber alle enthalten Pt : (Cl + Br) im Verhältnifs 1 : 6. II. Die successiven Krystallisationen einer wässerigen Lösung von Platinchlorid und Bromkalium sind nicht identisch und sie beweisen, dafs das Verhältnifs des leichter löslichen Kaliumplatinbromids successiv zunimmt, wie das Verhältnifs des schwer löslichen Kaliumplatinchlorids abnimmt. III. Beim Umkrystallisiren eines der Salze aus Wasser ist das resultirende Salz nicht identisch mit dem ursprünglichen; es enthält mehr Chlor und dem entsprechend weniger Brom, wie es beim Umkrystallisiren einer isomorphen Mischung verschieden löslicher Substanzen zu erwarten war. IV. Beim Behandeln eines der Salze mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser wird das leichter lösliche Kaliumplatinbromid in gröfserem Mafse ausgezogen, als das schwerer lösliche Kaliumplatinchlorid. *Sm.*

A. Miolati [3]) berichtete *über gemischte Halogenoplatinate.* — Zur Entscheidung der Frage: „sind Pitkin's gemischte Doppelhalogenide chemische Individuen oder nur isomorphe Mischungen verschiedener Halogenoplatinate", wie letzteres Herty bewiesen zu haben glaubt, liefs Miolati *Brom* auf *Kaliumplatinochlorid* einwirken. Ob nun dieses Salz als feines Pulver, trocken oder mit Wasser durch feuchtes resp. in concentrirter

[1]) Zur Herstellung der Verbindungen wurden nur selbstgereinigte Substanzen benutzt. Herty wies nach, dafs alles *technische Platinchlorid* mehr oder weniger Ammoniumplatinchlorid enthält. *Reines*, von Ammoniumplatinchlorid fast ganz befreites *Platinchlorid* stellte Herty dar durch Glühen eines innigen Gemisches von Ammoniumplatinchlorid mit reiner Oxalsäure bei Rothgluth und Lösen des entstandenen Platinschwammes in reiner Salzsäure bei Gegenwart von Chlor. — [2]) JB. f. 1880, S. 362; Amer. Chem. Soc. J. 1, 472; 2, 296, 408. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, IV, 143.

wässeriger Lösung mit Brom im Ueberschufs behandelt wurde, stets resultirten gelbe Krystalle der *Verbindung* $PtCl_4Br_2K_2$. Beim Umkrystallisiren zeigte es sich ferner, dafs die ersten Fractionen genau die gleiche Zusammensetzung, $PtCl_4Br_2K_2$, besitzen, indem der Platingehalt bei weiterem Krystallisiren ganz allmählich zunimmt. Die Bestimmung der *elektrischen Leitfähigkeit* beweist jedoch, dafs in wässeriger Lösung das Salz eine mit der Zeitdauer fortschreitende Zersetzung erleidet; die erste Bestimmung ergab $\mu = 116,4$ [$\nu = 128$][1]). *Kaliumplatinbromid* hingegen lieferte in analogem Versuch $\mu = 105,7$; es wird also dasselbe in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten, was eine Erklärung der Zersetzung des Salzes $PtCl_4Br_2K_2$ durch Wasser bedeutend erschwerte. Zudem giebt ein Gemisch von $^2/_3$ Aeq. $PtCl_6K_2$ mit $^1/_3$ Aeq. $PtBr_6K_2$ wiederum verschiedene Werthe. Die Existenzfähigkeit der *„gemischten Halogenoplatinate“* kann daher weder mit Sicherheit behauptet, noch verneint werden. *Sm.*

Georg Méker. Nouveau procédé d'attaque du platine. Préparation des bromoplatinates d'ammonium et de potassium[2]). — Platin wird von geschmolzenem Ammonsulfat nicht angegriffen, ebenso wenig von geschmolzenen Alkalibromiden. Von einem schmelzenden Gemenge beider wird es bei ca. 330° in Ammoniumplatinbromid verwandelt. Die Ausbeute ist um so besser, je feiner zertheilt das Platin ist, da dessen Oberfläche sich mit dem schwer schmelzenden Salz bedeckt. Auf demselben Wege entsteht auch das Ammonplatinchlorid, jedoch nur in geringer Menge, das Jodid dagegen überhaupt nicht. Auch das entsprechende Kaliumsalz läfst sich auf diese Weise herstellen, doch ist die Reinigung wegen der relativ grofsen Löslichkeit schwierig. *Lt.*

U. Antony u. A. Lucchesi[3]) brachten *Beiträge zur Fällung der Platinsulfide; colloidales Platinsulfid.* — Zu den Versuchen wurde Platinchlorwasserstoffsäure verwendet, welche aus mehrfach gereinigtem Platin hergestellt worden war[4]). Zunächst wurde constatirt, dafs aus einer wässerigen Lösung von *Platinchlorwasserstoffsäure* (3 Proc.) durch Schwefelwasserstoff bei 90° das Platin vollständig als *Platindisulfid*, PtS_2, ausgefällt wird. Ferner ist bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 18°) die Fällung des

---

[1]) P. Walden fand für *Kaliumplatinchlorid* 119,1 ($\nu = 128$). — [2]) Compt. rend. 125, 1029—1032. — [3]) Gazz. chim. ital. 3, 211. — [4]) Ursprünglich wurde das Platin aus käuflichem Platinchlorid elektrolytisch abgeschieden, hierauf in Platinchlorkohlenoxyd übergeführt und letzteres durch Wasser zersetzt. Das so erhaltene reine Platin bildete das Ausgangsmaterial.

Platins nicht vollständig; es scheidet sich ein Niederschlag wechselnder Zusammensetzung ab, in welchem wahrscheinlich ein Platinsulfhydrat vorhanden sein wird. Schliefslich bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur in sehr verdünnten Lösungen (5 pro Mille) ein Platinsulfid von ausgeprägt colloidaler Natur. *Sm.*

C. Roefsler. Ueber die Tellurverbindungen des Platins[1]. — Durch gelindes Erhitzen von fein gepulvertem Platin mit Tellur erhält Verfasser ein graues, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $PtTe_2$. In deutlichen Krystallen wurde der Stoff erhalten durch Auflösen in überschüssigem geschmolzenem Tellur, welches nach dem Erkalten durch Salpetersäure oder Kalilauge entfernt werden kann. Concentrirte Salpetersäure greift selbst beim Kochen kaum an, ebenso wenig kochende concentrirte Kalilauge, letztere aber wohl, wenn die Verbindung mit einem Stückchen Zink berührt wird. In der Löthrohrflamme schmilzt Platintellur unter allmählichem vollständigem Verlust von Tellur. Die geschmolzene Masse ist anfangs breiig, dann dünnflüssig und wird bei fortschreitendem Verlust von Tellur wieder strengflüssiger. Im Moment, wo der breiige Zustand in den dünnflüssigen übergeht, hat die Verbindung die angenäherte Zusammensetzung $PtTe$. Die dünnflüssige Verbindung erstarrt in krystallähnlichen Polyedern. Bei fortschreitendem Tellurverlust hört diese Erscheinung auf. Im Moment, wo die Polyederbildung nicht mehr eintritt, hat der Stoff angenähert die Zusammensetzung Pt_2Te. — Schweflige Säure reducirt eine Lösung von Platinchlorid nicht, fällt aber aus einer tellurhaltigen Platinchloridlösung ein Gemenge von verschiedenen Platintellurverbindungen. *Lt.*

A. Granger[2] berichtete über die *Einwirkung des Phosphors auf Platin.* — Durch Einwirkung von Phosphordampf auf metallisches Platin in einer Kohlensäureatmosphäre erhält man ein grauschwarzes, zerreibliches *Phosphid*, Pt_3P_5[3]. Unter Anwendung von Platindraht oder -blech beginnt die Reaction bei Rothgluth; bei hoher Temperatur entstehen Phosphide, deren Zusammensetzung sich der Formel Pt_2P nähert. Das Phosphid, Pt_3P_5, löst sich, wenn auch schwierig, vollkommen in Königswasser. Platinmohr wird schon unterhalb Rothgluth von Phosphordämpfen angegriffen; es bildet sich hierbei das *Diphosphid*, PtP_2. Letzteres geht mit Königswasser nicht vollständig in Lösung; der Rückstand ist Pt_3P_5. *Sm.*

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 15, 405—411. — [2] Compt. rend. 123, 1284. — [3] Vgl. Clarke u. Joslin, JB. f. 1884, S. 439; Bull. soc. chim. 61, 636.

Alfonso Cossa. Ueber die Constitution der Platosemiamminverbindungen[1]). — Das vom Verfasser dargestellte und untersuchte[2]) Kaliumplatosemiamminchlorid müfste nach der Werner-schen Theorie die Constitutionsformel $[Pt.Cl_3(NH_3)]K$ haben, während Verfasser aus chemischen Gründen sich für die Constitutionsformel $Cl.Pt.NH_3.Cl, KCl$ entscheidet. Da nämlich durch überschüssiges Silbernitrat zwei Drittel des Chlors als Chlorsilber gefällt werden, so müssen zwei Chloratome anders gebunden sein als das dritte. Ferner hat Verfasser ein Rhodanid von der Zusammensetzung $Pt.(NH_3)(SCN)_2$ dargestellt, was nach der Werner'schen Theorie nicht möglich sein soll. Einen weiteren Einwand gegen die Werner'sche Theorie sieht Verfasser in dem ausgesprochenen Basencharakter der von Odling[3]) dargestellten Platosaminverbindung $Pt(NH_3)_2(OH)_2$, die nach Werner undissociirte neutrale Stoffe sein sollten. — Nach Ansicht des Verfassers pafst sich die Blomstrand'sche Theorie vorläufig am besten den Thatsachen an. *Lt.*

A. Miolati[4]) schrieb *über einige Additionsproducte des Kaliumplatinonitrits.* — Wird trockenes und fein gepulvertes reines Kaliumplatinonitrit mit flüssigem *Stickstofftetroxyd* behandelt, so färbt sich das weifse Salz allmählich intensiv grün; Anwesenheit von salpetriger Säure beschleunigt die Reaction ganz bedeutend[5]). Der grüne *Körper*, $K_2Pt(NO_2)_4.N_2O_4$, hält sich über Chlorcalcium längere Zeit unverändert, färbt sich jedoch über concentrirter Schwefelsäure weifs. Beim Erwärmen auf 150° verwandelt sich der grüne Körper in eine rothe Verbindung, die sich fast farblos in Wasser löst, beim Verdunsten des Wassers aber wieder roth hinterbleibt. Mit Wasser zersetzt sich der grüne Körper unter heftiger Reaction und Bildung des *Hydrates*, $K_2Pt(NO_2)_4.2H_2O$, welches von L. F. Nilson zuerst dargestellt wurde. Concentrirtes Ammoniak wirkt in gleich energischer Weise auf den grünen Körper ein, indem sich das *Platosemidiaminnitrit* Cleve's, $(NO_2)_2Pt(NH_3)_2$, bildet. Letzteres wurde durch sein *Bromadditionsproduct*, $(NO_2)_2PtBr_2(NH_3)_2$, näher charakterisirt. Wie Ammoniak verhält sich auch Pyridin, welches zur Bildung von Hedin's *Platosemipyridinnitrit*, $(NO_2)_2Pt(Py)_2$, Veranlassung giebt. — Behandelt man fein gepulvertes Kaliumplatinonitrit

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 367—373; Gazz. chim. ital. 27, 11—18. — [2]) JB. f. 1890, S. 644. — [3]) JB. f. 1870, S. 389. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 5, 355. — [5]) Rührt man z. B. das weifse Kaliumplatinonitrit, welches in dem gelbbraunen Stickstofftetroxyd suspendirt ist, mit einem *feuchten* Glasstabe um, so verwandelt sich dasselbe sehr rasch in die grüne Verbindung.

mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, so entsteht ein beständiges grünes *Chlorhydrat*, $K_2Pt(NO_2)_4 . HCl$. Beim Erhitzen auf 150° verliert dasselbe Salzsäure, wobei anscheinend der gleiche rothe Körper wie beim Erhitzen des Stickstofftetroxyd-Additionsproductes sich bildet. Mit wenig kaltem Wasser giebt das Chlorhydrat eine grünliche Lösung, die beim Verdampfen unter Entweichen von Stickstoffdioxyd das *Kaliummonochlorplatinonitrit* von Vèzes, $K_2Pt(NO_2)_3Cl$, hinterläſst. Die Fähigkeit der *Platinosalze*, Additionsproducte zu liefern, ist überhaupt eine sehr weitgehende. Z. B. addirt *Kaliumplatinonitrit* leicht noch andere Stickstoffoxyde, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure, *Kaliumplatinochlorid* unterchlorige Säure, *Kaliumplatinocyanid* Chlor- und Bromcyan. *Sm.*

A. Werner. Ueber eine eigenthümliche Classe von Platinverbindungen und die sogenannten Platosoxalsäuren[1]). — Die zuerst von Knop und Schnedermann und von Weselsky[2]) studirte, von diesen Autoren als Platintricyanidverbindungen bezeichnete Körperreihe wurde von Hadow als Additionsproducte von Kaliumplatincyanür an die daraus durch Anlagerung von Chlor oder Brom entstehenden Platiniverbindungen $Pt{}^{Cl_2}_{Cy_4}K_2$ und $Pt{}^{Br_2}_{Cy_4}K_2$ erkannt. Ob Verbindungen existiren, die an Stelle des Halogens Stickoxyd oder Hydroxyl enthalten, ist nicht sicher festgestellt. Zunächst fällt bei diesen Additionsproducten die complicirte Zusammensetzung von 5 Mol. $PtCy_4K_2$ auf 1 Mol. $Pt{}^{Cl_2}_{Cy_2}K_2$ auf. Während nun die festen Salze, die gut krystallisiren, stark kupferroth gefärbt sind, deuten die hellgelben bis farblosen Lösungen auf Zerfall in die wenig gefärbten Componenten hin. Derartige Verbindungen konnte Verfasser auch bei den Salzen der Formel $\left(Pt{}^{Py}_{Cl_3}\right)R$ und $\left(Pt{}^{Py}_{Cl_5}\right)R$ nachweisen. Bei dem Versuch, aus dem Platosalz $\left(Pt{}^{Py}_{Cl_3}\right)K$ durch Einleiten von Chlor in seine concentrirte Lösung das Salz $\left(Pt{}^{Py}_{Cl_5}\right)K$ zu erhalten, erstarrte nach Durchgang weniger Chlorblasen das Ganze zu prachtvollen kupferrothen Blättchen, bei weiterem Einleiten verschwindet die rothe Masse wieder und es krystallisiren seide-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 46—54. — [2]) J. pr. Chem. 69, 276.

glänzende, hellgelbe Nadeln des Salzes $\left(Pt\,{Py \atop Cl_5}\right)K$. Das rothe Product wird ebenso durch Zufügen von wenig $\left(Pt\,{Py \atop Cl_5}\right)K$ zu dem Salz $\left(Pt\,{Py \atop Cl_3}\right)K$ erhalten. Analog wurde auch eine entsprechende Bromverbindung erhalten, die sich nur durch ihre dunklere Farbe unterscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde der fast schwarze Niederschlag der Bromverbindung in Form dunkelbrauner Blättchen mit grünem Reflex erhalten. Die heifsen Lösungen dagegen sind hellgelb. Die von Cossa entdeckte Verbindung $\left(Pt\,{NH_3 \atop Cl_3}\right)K$ und wenig $\left(Pt\,{Cl_5 \atop NH_3}\right)K$ giebt beim Abkühlen der heifsen Lösung in einem bestimmten Temperaturintervall grünschimmernde Blättchen, die jedoch unbeständig sind und bei weiterer Abkühlung in die braunen Krystalle des Salzes $\left(Pt\,{Cl_5 \atop NH_3}\right)K$ $+ H_2O$ übergehen. Das Doppelsalz der Plato- und Platiniammoniumverbindung ist also nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig. — Als ein Salz dieser Reihe ist nun auch die von Dettenheim aufgefundene Verbindung aufzufassen, der von Souchay und Leufsen die Formel $Pt\,{CO_2CO_2Na \atop CO_2CO_2Na} + 4\,aq.$ ertheilt wurde. Bei der Darstellung dieses Salzes beobachtete Soederbaum nämlich, dafs neben der kupferrothen Verbindung obiger Zusammensetzung ein hellgelbes Salz mit einem Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser entstand. Die aus der rothen Modification dargestellte Säure gab zwei Reihen von Salzen, von dunkler und heller Farbe. Verfasser hatte diese Verbindungen zunächst als stereoisomer aufgefafst, womit allerdings nicht im Einklang stand, dafs die Verschiedenheit auch beim Entwässern bei hoher Temperatur bestehen bleibt. Bei Wasserbadtemperatur wird aus Oxalsäure und Platinoxydnatron nur wenig von den gelben Krystallen erhalten, dagegen geht die concentrirte Lösung der rothen Modification beim Sieden unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge in die gelbe über, während gleichzeitig etwas Platinmetall ausfällt. Es hat daher augenscheinlich eine Reduction stattgefunden. Umgekehrt gelingt es auch, durch Oxydation mit etwas Chlorgas das gelbe Salz in ein rothes überzuführen. Die so erhaltenen Krystalle zeigen etwas hellere Nüance und enthalten geringe Mengen von Chlor. Da in dem ursprünglichen rothen Salz kein Chlor nachzuweisen war, dürfte an dessen Stelle Sauerstoff getreten sein. Beim Eintropfen von verdünntem Chlorwasser erzeugt

jeder Tropfen eine indigblaue Farbe, die nach kurzer Zeit unter Bildung eines Niederschlages verschwindet. Die höhere Oxydationsstufe des platosoxalsauren Natriums erhält man bei Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxydnatron bei Siedehitze, es resultirt eine orangerothe Lösung, aus der beim Abkühlen nur wenig kupferiges Salz ausfällt. Beim Concentriren der Lösung wurden äufserst leicht lösliche, rothgelbe Nadeln erhalten. Durch einen Tropfen dieser Lösung konnte das gelbe Natriumsalz unter vorübergehender Indigblaufärbung in das kupferrothe Salz übergeführt werden. Aus dem Gesagten geht hervor, dafs die gelbe und die rothe Verbindung nicht isomer sind, sondern Additionsproducte von folgenden Verbindungen sind:

$$\text{I. } Pt\begin{cases} Cl_2 \\ CO_2 . CO_2Na \\ CO_2 . CO_2Na \end{cases} \qquad \text{II. } Pt\begin{cases} CO_2-CO_2Na \\ CO_2-CO_2Na \end{cases}.$$

Die letztere gelbe Modification geht durch Chlorirung in die erste über und aus dieser entsteht das Additionsproduct durch die Componenten. Die höher oxydirte rothgelbe Modification dürfte der Formel entsprechen:

$$O{=}Pt\begin{cases} CO_2\,CO_2K \\ CO_2\,CO_2K \end{cases}.$$

Die früher vom Verfasser angenommene Stereoisomerie dieser Verbindung hat sich also nicht bestätigt, doch sind auch für die Existenz solcher Isomeren verschiedentliche Anzeichen vorhanden. Kühlt man die gelbe Lösung des platosoxalsauren Natrons plötzlich ab, so erstarrt die Masse zu einem Brei äufserst unbeständiger rother Nadeln, die augenblicklich dann in die gelbe Modification übergehen. *Mr.*

M. Vèzes. Sur un nouveau sel platineux mixte [1]). — Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Kaliumplatonitrit hatte Verfasser bereits früher [2]) beständige Salze von der Zusammensetzung $PtX_2(NO_2)_2K_2$ (wo X = Cl, Br, J) erhalten. Analog erhält er jetzt durch Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumplatonitrit zwei Salze, in denen die NO_2-Gruppen zur Hälfte oder vollständig durch die zweiwerthige Gruppe C_2O_4 ersetzt sind: $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + 2\,aq.$ und $Pt(C_2O_4)_2K_2 + 2\,aq.$ Letzteres ist identisch mit dem rothen Isomeren von Söderbaum [3]). Das erstere bildet gelbe, doppelbrechende Krystalle. Es verliert bei ca. 100° das Krystallwasser und zerfällt bei 240° quantitativ in

---

[1]) Compt. rend. 125, 525—527. — [2]) JB. f. 1893, S. 598 und 600. — [3]) JB. f. 1886, S. 1604.

Platin, Kaliumnitrit und Kohlendioxyd. Diese Reaction kann zur Trennung des Platins von anderen Metallen verwendet werden *Lt.*

Finck[1]) untersuchte die *Aether der Phosphopalladisäure, sowie die Ammoniakderivate der Phosphopallado- und Phosphopalladisäureäther.* — *Phosphopalladisäureäthyläther*, $P_2(OC_2H_5)_6PdCl_2$, wird erhalten aus dem *Phosphopalladichlorid*, $P_2Cl_6PdCl_2$ [2]), indem man letzteres unter einer Glasglocke, neben Aetzkalk, mit Alkoholdämpfen in Berührung bringt. Im Vacuum liefert die Flüssigkeit über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalk rothe, prismatische, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle des Aethers. *Phosphopalladisäuremethyläther*, $P_2(OCH_3)_6PdCl_2$, wird auf gleiche Weise dargestellt. Aus dem resultirenden Syrup fällt man den Aether mit wenig Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Der Aether bildet weifse, prismatische Nädelchen, löslich in Alkohol, Benzin und Aethyläther. — *Phosphopalladosäureäthylätherammoniak*, $P(OC_2H_5)_3PdCl_2 . 2NH_3$, farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, resultirt sowohl beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des Aethers im Vacuum, als auch beim Sättigen einer Benzollösung desselben mit Ammoniakgas; das *Ammoniakadditionsproduct des Methyläthers*, $P(OCH_3)_3PdCl_2 . 2NH_3$, entsteht unter gleichen Bedingungen. — Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung des Phosphopalladosäureäthyläthers mit gasförmigem Ammoniak bilden sich in Wasser und Alkohol lösliche *Krystalle*, $P(OC_2H_5)_3PdN_2H_4 . 2HCl . P(OC_2H_5)_3NH_3PdN_2H_4 . 2HCl$; mit dem *Methyläther* gelangt man zu der analogen *Verbindung* $P(OCH_3)PdN_2H_4 . 2HCl . P(OCH_3)_3NH_3PdN_2H_4 . 2HCl$. — Durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des Phosphopalladisäureäthyläthers im Vacuum erhält man weifse, in Alkohol lösliche, zerfliefsliche *Krystalle*, $P_2O(OC_2H_5)_5PdNH_2 . HCl$; der Methyläther liefert bei gleicher Behandlung den *Körper* $P_2(OCH_3)_6PdN_2H_4 . 2HCl$. — Ersatz des Ammoniaks durch Toluidin resp. Pyridin führt bei den Palladoverbindungen zu den *Toluidinderivaten*, $P(OC_2H_5)_3C_7H_9NPdCl_2$ und $P(OCH_3)_3C_7H_9NPdCl_2$, sowie zu den *Pyridinderivaten*, $P(OC_2H_5)_3C_5H_5NPdCl_2$ und $P(OCH_3)_3C_5H_5NPdCl_2$. *Sm.*

W. Palmaer. Ueber die Iridiumammoniakverbindungen. VI. Tetraminverbindungen, $Ir(NH_3)_4Y_2X$ [3]). — Beim Einwirken

---

[1]) Compt. rend. 123, 603. — [2]) Dem Körper kommt wahrscheinlich die *Constitution* $Cl_4P{-}P{<}^{Cl_2}_{PdCl_2}$ zu; *F. W. Schmidt.* — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 211—228.

von Ammoniak auf Iridiumchlorid bildet sich in geringer Menge $Ir(NH_3)_4Cl_3 + H_2O$, welches der Verfasser Iridiumtetramindichlorochlorid nennt. Durch fractionirte Krystallisation aus Wasser wird es von Salmiak gereinigt. Es sind monosymmetrische, biegsame, gelbe Nädelchen. Beim Glühen hinterläſst es metallisches Iridium. Concentrirte Schwefelsäure läſst ein Drittel des Chlors als Salzsäuregas entweichen. Das so gebildete $[Ir(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 + 2H_2O$ bildet glänzende, hellgelbe Blättchen. Versetzt man eine Lösung des oben genannten Chlorides mit $IrCl_3$, so erhält man einen lederbraunen Niederschlag von $3Ir(N.H_3)_4Cl_3 + IrCl_3$ oder $Ir(NH_3)_2Cl_3$, Iridiumtetramindichlorochloroiridit. Diese Verbindungen haben mit zwei früher beschriebenen dieselbe Atomverhältniſsformel $Ir(NH_3)Cl_3$ mit zwei früher beschriebenen Doppelsalzen gemein, von denen es sich aber durch die Farbe wie durch das Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheidet. Die beim Behandeln von Iridiumchlorid mit Ammoniak entstehenden unlöslichen Körper sind ein Gemenge derselben. Die zum Schluſs angefügte Zusammenstellung der Resultate des Verfassers und ihre Vergleichung mit ähnlichen Verbindungen von Chrom, Kobalt u. s. w. lassen sich nicht gekürzt geben. *v. Lb.*

Henri Moissan[1]) schrieb *über die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Rhodium, Iridium und Palladium.* — Aehnlich wie das Platin lösen auch die genannten Metalle Kohlenstoff mit Leichtigkeit auf bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Sie scheiden den Kohlenstoff jedoch vor dem Festwerden in Form von Graphit wieder ab und liefern in Folge dessen keine Carbide. Rhodium löst bis 7,38 Proc., Iridium bis 1,19 Proc., Palladium bis 2,45 Proc. Kohlenstoff, wenn diese Metalle mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhitzt werden. *Sm.*

L. Brizard. Action des réducteurs sur les composés du ruthénium nitrosé[2]). — Unter den Rutheniumverbindungen existirt eine Reihe von Salzen, die sich nach Joly von $RuNO.X^3$, worin X ein Halogen bedeutet, ableiten. Die Gruppe $Ru(NO)'''$ besitzt eine bedeutende Beständigkeit und kann, ohne sich zu verändern, mit Ammoniak oder den fixen Alkalien gekocht werden. Verfasser hat diese Verbindungen der Reduction mit Formaldehyd in alkalischer Lösung unterworfen. Zu einer Lösung des Doppelsalzes $RuNOCl_3 2KCl$ wurde überschüssiges Alkali und dann Formaldehyd zugesetzt und die Mischung auf 60° erhitzt. Dabei färbt sich die rothviolette Lösung braun, während unter gleich-

[1]) Compt. rend. [1] 123, 16. — [2]) Daselbst 122, 730—732.

zeitiger Ammoniakentwickelung ein schwarzer, sehr dichter Niederschlag ausfiel. Die reducirte Lösung enthält eine Reihe von Oxyden, die sich mehr oder weniger dem Hydrat $Ru(NO)(OH)_3$ nähern. Neutralisirt man mit Salzsäure, so fällt aus der braunen Lösung ein brauner gelatinöser Niederschlag, der sich im Ueberschuſs der Säure mit rothbrauner Farbe löst und aus der beim Eindampfen mit Chlorkalium auſser dem Sesquichlorid Ru_2Cl_6 4 KCl kleine rothe Krystalle sich ausscheiden. Da diese Krystalle in kaltem Wasser schwer löslich sind, lieſsen sie sich durch Waschen mit Wasser vom Sesquichlorid trennen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als lebhaft polarisirende Krystalle, von rötherer Farbe, aber gleicher Form wie die des Sesquichlorids. Die Verbindung wird als ein Chlorhydrat nach folgender Formel aufgefaſst:

$$\begin{array}{l} RuNO.H_2 2HCl \\ | \\ RuCl_3.3KCl \end{array}$$

Der Körper ist wasserfrei, da er erst bei Dunkelrothgluth sein Wasser unter Zersetzung abgiebt. Die Verbindung reagirt sauer und fällt auf Zusatz von 3 Mol. Alkali als brauner, gelatinöser Niederschlag, während die Lösung farblos wird. Der Niederschlag entspricht, bei 120° getrocknet, der Formel $Ru_2NO.H_2.OH.Cl_3$ $2H_2O$ und löst sich in kalter HCl, welche Lösung beim Eindampfen mit KCl wieder die rothen Krystalle abscheidet. Gegen kalte Ammoniaklösung sind die rothen Krystalle indifferent, bei Siedehitze dagegen fällt ein wenig löslicher, gelber Niederschlag aus. Durch Chlorwasser wird das Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweichen, wie bei allen Ruthennitrosoverbindungen, Dämpfe von Chlorammonium. Die alkalische Reduction läſst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $2RuNO(OH)_3 + H_2O + 5HCHO = Ru_2NOH_2(OH)_3 + NH_3 + 5HCO_2H$. Die Reduction von $RuNOCl_3 2KCl$ und von $Ru_2(NO_2)_6 4NO_2K$ mit Zinnchlorür führte zu rothen Krystallen, die von gleicher Zusammensetzung wie die übrigen waren, nur an Stelle von Kalium Zinn enthielten. Das Kaliumsalz entsteht auch, wenn Kaliumruthenat mit Ammoniak reducirt wird. *Mr.*

L. Brizard[1]) untersuchte die *Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Nitrosoverbindungen des Osmiums.* — In alkalischer Lösung giebt das *Kaliumosmiamat* der Formel Os.NO.O.OK beim Erhitzen bis nahe zum Sieden einen schwarzen, gelatinösen

[1]) Compt. rend. [3] 123, 182.

Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht zu einer grünen Flüssigkeit auflöst; dieser Körper enthält wohl Stickstoff, aber er liefert beim Eindampfen mit einem Alkalichlorid keine krystallisirende Verbindung; in saurer Lösung hingegen bildet sich ein sehr schön krystallisirender Körper. Ferner färbt sich eine Lösung des Salzes auf Zusatz einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür ohne Gasentwickelung braun; beim Verdunsten mit einem Ueberschufs an Chlorkalium fällt ein kastanienbraunes Pulver nieder, welches aus kleinen glänzenden, das polarisirte Licht stark ablenkenden Krystallen besteht. Der neue Körper ist ein *Kaliumamidochlorosmiat*, $Os.NH_2.Cl_3.2KCl$[1]. — Es löst sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe; nach einigen Tagen nimmt diese Lösung einen violetten Ton an unter Abscheidung eines violetten Pulvers; bei Gegenwart von Salzsäure oder Chlorkalium ist die Lösung beständiger. Der Körper löst sich nicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton; er ist weniger löslich in concentrirter Chlorkaliumlösung, welche Eigenschaft von Wichtigkeit ist für die Reindarstellung der Substanz. Beim Erhitzen an der Luft stöfst dieselbe Dämpfe aus: NH_4Cl, HCl, OsO_4. In concentrirter Salzsäure löst die Substanz sich leicht. Die Lösung hinterläfst beim Eindampfen ein krystallines rothes Pulver, das *Chlorhydrat des Kaliumamidochlorosmiats*, $Os.NH_2.Cl_3.2KCl.HCl$, welches sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure schliefslich in Kaliumchlorosmiat, $OsCl_4.2KCl$, umwandelt. Entsprechend seiner Zusammmensetzung ist das *Kaliumamidochlorosmiat* ein Reductionsmittel. Seine Lösung entfärbt sofort Permanganat in saurer Lösung; in alkoholischer Lösung bildet sich zugleich ein kastanienbrauner Niederschlag. Mit Sublimat entsteht sogleich ein grauer, sich rasch schwärzender Niederschlag. Cuprisalze werden in Cuprosalze umgewandelt; Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen sofort reducirt; ammoniakalische Silberlösung liefert den grauen, charakteristischen Niederschlag von Silber. *Sm.*

Seltene Erden.

G. Paul Drofsbach[2]) brachte einen Beitrag *zur Chemie der Monazitbestandtheile.* Abgesehen von dem Vorkommen von

---

[1]) Die Analysenzahlen stimmen auch auf die Formel $Os_2(NH_3)_2Cl_6.4KCl$; jedoch hält Brizard letztere nicht für wahrscheinlich. — [2]) Ber. **29**, 2452.

Norwegen, stellen die *Monazite*[1]) des Handels drei Varietäten vor: 1. Brasilmonazit, feine bernsteingelbe, abgeschliffene Körner; 2. Carolina-Monazit von Cleveland County, wohl ausgebildete, scharfkantige gelbe Krystalle[2]); 3. Monazit der nordöstlichen Ausläufer der blauen Berge, dunkelbraune, hanfkorn- bis erbsengrofse Krystalle. Letzterer diente als Ausgangsmaterial; verwendet wurden je 3000 bis 4000 kg des feinst gemahlenen und sorgfältig aufbereiteten Minerales. Seine mittlere Zusammensetzung war: Ce_2O_3 = 21,4 Proc.; La_2O_3 = 14 Proc.; Di_2O_3 = 28,8 Proc.; Oxyde der Erbiumgruppe = 1,5 Proc.; ThO_2 = 8,0 Proc.; fremde Oxyde der Cergruppe = ca. 0,5 Proc.; der Rest ist Phosphorsäure, Kieselsäure und mechanische Verunreinigung; specifisches Gewicht des Monazites = 5,13. Der feinst gemahlene Monazit wurde mit Schwefelsäure in bekannter Weise aufgeschlossen. Die durch Auslaugen mit kaltem Wasser entstandene Sulfatlauge versetzt man nach dem Ausfractioniren des schwach basischen Thoriums sofort mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Schwefelsäure. Es scheiden sich unter Erwärmen die in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslichen Sulfate des *Cers*, *Didyms* und *Lanthans* ab, während die Sulfate der engeren Erbiumgruppe in Lösung bleiben. Durch theilweises Neutralisiren mit Soda fallen die Sulfate der Cerelemente als *Doppelsalze* aus, da diese in gesättigter Glaubersalzlösung ganz unlöslich sind. Die schwefelsaure Lösung der Erbinelemente wird behufs Trennung von Eisen und Phosphorsäure mit Oxalsäure niedergeschlagen (siehe weiter unten). Zur *Trennung des Cers von Lanthan und Didym* verwerthet man die Reaction, dafs Cersesquioxyd als Hydrat oder in stets neutral gehaltener Lösung durch *Permanganat* nach der Gleichung: $3Ce_2O_3 + 2MnO_4K + H_2O = 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$ oxydirt wird[3]); auf diese Weise fällt Cer quantitativ, mit demselben jedoch eine Didym-Componente. Durch wenig verdünnte Salpetersäure läfst sich die Hauptmenge des Didyms, durch stärkere Säure hierauf das Cer unter Zurückbleiben von Mangan-

[1]) Die Hauptbestandtheile des Monazites bilden bekanntlich ein Nebenproduct der *Thoriumnitrat*-Fabrikation. Dieselben dienen zur Herstellung leicht flüssiger, gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähiger *Gläser*, das *Didym* zum Entfärben von Glas. — [2]) Dieselben sind vermengt mit den Bestandtheilen des dortigen *Laterits*, dem der Monazit entstammt, nämlich: *Chromeisenstein*, *Titanit*, *Granat* und *Zirkon*. — [3]) Die Oxydation des Cers vermittelst Wasserstoffsuperoxyd gelingt anscheinend nicht, denn die rothen Cerdioxydlösungen werden durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung entfärbt; mit Weingeist färben sich die so entfärbten Lösungen merkwürdiger Weise blutroth.

dioxyd ausziehen. Die Cerdioxydlösung wird nach Auer v. Welsbach mit Ammonnitrat versetzt, und das leicht krystallisirbare Doppelsalz durch Eindampfen gewonnen. Die *Trennung des Lanthans von Didym* geschieht gewöhnlich nach dem Auer'schen Oxydverfahren. Gleich gute Resultate erhält man einfacher durch Fractioniren der Nitratlösungen mit Natronlauge; man setzt von dem Reagens so lange zu, bis die überstehende Lanthanlösung frei von jedem Absorptionsspectrum ist; die Lösung enthält dann die Hauptmenge des Lanthans didymfrei; der Niederschlag seinerseits giebt beim Digeriren mit roher Didymlauge alles Lanthan allmählich an diese ab; die lanthanhaltige Didymlauge verarbeitet man mit einer späteren Partie. — Das ursprüngliche *Monazitdidym* zeigt eine grofse Anzahl von Absorptionsbändern, der gleichzeitig mit dem Cer gefällte Didymbestandtheil jedoch nur den schmalen Streifen links der Fraunhofer'schen Linie *D*, sowie zwei starke, scharfe Bänder rechts von *D*; man hat hier also eine *Spaltung des Didyms*. — Der oben erwähnte didymfreie Oxalatniederschlag der *Erbinelemente* wird zu ihrer Trennung mit Kalilauge in Hydroxyde umgewandelt, letztere in Salpetersäure gelöst und mit Magnesia gefällt; das Filtrat enthält nach zweimaliger Wiederholung der Operation alles *Yttrium*, der Niederschlag *Ytterbium*, *Erbium* und wahrscheinlich ein *neues Oxyd*. Fractionirt man dieses Oxydgemenge gemäfs der Auer'schen Methode oder auch nach dem bei Lanthan erwähnten basischen Nitratverfahren, so läfst sich fast alles Ytterbium in den ersten Fractionen ansammeln, weil es nach Auer hierbei *vor* dem Erbium gefällt wird; alle ersten Fractionen, soweit sie keine Absorption aufweisen, werden vereinigt; nach dem Atomgewichte besteht die in denselben enthaltene Erde aus Ytterbium; Drofsbach vermuthet aber in diesen Fractionen eine neue Erde. Die schön gelbroth gefärbte erbinhaltige Lösung wird nun ganz allmählich mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit kein Absorptionsspectrum mehr zeigt. Das gut ausgewaschene Hydroxyd löst man in Schwefelsäure; bei langsamem Verdampfen krystallisirt das Erbinsulfat in Form prachtvoll rosenrother Krusten; die Mutterlauge enthält wesentliche Mengen des unten beschriebenen farblosen Oxydes. Die vom Erbium befreite Lösung wird mit Oxalsäure gefällt; die Oxalate verwandelt man durch Glühen oder vermittelst Kalilauge in Oxyde resp. Hydroxyde. Man löst in Salpetersäure und scheidet eventuell noch vorhandene Spuren von Erbium in genannter Weise ab. Die resultirende Nitratlösung fractionirte man in zwei

Portionen, einerseits sechs Mal mit Natronlauge, andererseits durch fünfmalige Krystallisation der Sulfate[1]). Das mittlere Atomgewicht der völlig erbiumfreien Elemente war $\overset{III}{R} = 114$. Bei der fractionirten Fällung der Nitrate enthielt die erste Fraction ein $\overset{III}{R} = 157$[2]), der folgenden entsprach ein $\overset{III}{R} = 100,5$, 98,5, 98,5, 100,5, 109,7; letztere war didym- und lanthanhaltig. Ein gleiches Resultat ergaben die beiden mittleren Sulfatfractionen, während die Endglieder höhere Atomgewichte (Er, Di) zeigten. Die vier Mittelfractionen gaben aufser den Reactionen ihrer Gruppe noch folgende: das Sulfat ist in Wasser relativ leicht löslich und nur concentrirte Lösungen liefern beim Erhitzen Krystallkrusten. Die Lösungen besitzen keine Absorption. Das Oxalat löst sich in Alkalioxalat. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak fällen einen weifsen Niederschlag. Das Carbonat, sowie das Hydroxyd ist in überschüssigem Alkalicarbonat leicht löslich. Nur die Ammoncarbonatlösung läfst allmählich Carbonat fallen, nicht aber auf Zusatz von Ammoniak. Auch das Oxalat ist in Carbonaten löslich. Von Thorium unterscheidet sich das Oxyd durch seine starke Basicität und durch die Löslichkeit der Alkalidoppelsulfate. *Sm.*

Nach einem Aufsatze, „*Industrie der seltenen Erden*“[3]), ist *Monazit* wesentlich ein Cer-, Lanthan-, Didymphosphat, dem wechselnde Mengen *Thorit* (Thoriumsilicat) beigemengt sind. Brasilianischer Monazit soll 7,6 Proc. Thorerde enthalten, in der Handelswaare findet sich dagegen nur 2,5 bis 3,5 Proc. Gemäfs den Versuchen von O. N. Witt dürfte sich *Cer*[4]) für die Glasindustrie eignen, indem *Cerdioxyd* (1 Proc.) dem Glase eine schöne gelbe Farbe ertheilt; die Farbe ist feuerbeständig, ändert sich selbst nicht bei Weifsgluth; mehr als 1 Proc. Cerdioxyd färbt bräunlich. Ferner liefern Cersalze interessante Beizen für die Farbstoffe der Alizarinreihe. *Sm.*

Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber das Atomgewicht des Ceriums[5]). — Von den Ceriumsalzen kann man nur das Sulfat in solcher Reinheit darstellen, dafs man seine Analyse zur Atomgewichtsbestimmung benutzen kann. Wenn man das Oxalat aus salpetersaurer Lösung umkrystallisirt, reifst es immer eine gewisse

---

[1]) Spuren von etwa vorhandenem Didym kommen wegen der starken Basicität des Didyms hierbei nicht in Betracht; dasselbe sammelt sich in den letzten Fractionen an. — [2]) Enthält noch Erbium. — [3]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 249. — [4]) Da im Monazit hauptsächlich die Thorerde das Werthvolle ist, so sollten Verwendungsarten für die anderen seltenen Erden aufgefunden werden. — [5]) Compt. rend. **124**, 1300—1303.

Menge Oxalonitrat mit, die man ihm nicht entziehen kann. Das Chlorid ist sehr hygroskopisch und immer mit Oxychlorid verunreinigt. Bei der Analyse des Sulfats bereitet die Trennung des Ceroxyds von der Schwefelsäure Schwierigkeiten. Man kann das Cer rein fällen, indem man zu der Lösung einen Ueberschufs von Wasserstoffsuperoxyd und soviel Natronlauge setzt, bis die Reaction eben alkalisch ist. Dann kocht man und verwandelt dadurch das gefällte Peroxyd in Cerocerihydroxyd, welches von Schwefelsäure ganz frei ist. Die Bestimmung der Schwefelsäure ist aber wegen der Verunreinigung des Baryumsulfats durch mitgerissene Chloride eine so ungenaue Operation, dafs sie keine geeignete Grundlage einer Atomgewichtsbestimmung bildet. Besser ist das Verfahren von Brauner, nach welchem Cersulfat bis zur Gewichtsconstanz geglüht wird. Es ist aber bisher noch kein sicherer Beweis erbracht, dafs das dabei erhaltene Cerocerioxyd wirklich die Formel Ce_3O_4 besitzt. Die Verfasser gingen bei ihren Bestimmungen von dem Hydrat $(CeSO_4)_3 . 8H_2O$ aus. Das Salz wurde durch wiederholte Fällung durch Alkohol oder durch Erwärmung auf 450° vollständig von freier Schwefelsäure befreit und in Wasser gelöst. Aus der Lösung, die keine Spur freier Schwefelsäure enthält, krystallisirt nur das Hydrat $(CeSO_4)_3 . 8H_2O$, selbst wenn man die Lösung bei 85° eindampft. Das Hydrat ist sehr beständig; es krystallisirt leicht und die Krystalle bleiben an der Luft klar. Durch Erwärmung auf 250° kann man aus dem Salze das Wasser vollständig verjagen. Auf die Bestimmung dieses Gewichtsverlustes wurde eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen begründet. Das entwässerte Sulfat kann auf 500° erwärmt werden, ohne Schwefelsäure zu verlieren. Nach der Entwässerung wurde das Salz durch Erhitzung auf 1500° vollständig in Cerocerioxyd, Ce_3O_4, verwandelt. Die aus der Wasserbestimmung und aus dem Gewichtsverluste beim Glühen ermittelten Atomgewichte stimmen sehr nahe überein, und daraus ergiebt sich, dafs beim Glühen das Cerocerioxyd entsteht. Indessen sind die durch Glühen erhaltenen Werthe immerhin etwas höher. Das Ceriumsulfat war nach dem früher von den Verfassern beschriebenen Verfahren gereinigt worden. Als Ausgangsmaterial dienten die rohen Ceroxalate aus Monazit, die nach dem Verfahren der Verfasser und nach einem auf Anwendung von Ammoniumcarbonat beruhenden technischen Verfahren extrahirt waren, sowie Cerium aus Cerit. Die Mittelwerthe aus dem Wasserverluste sind 92,70, aus dem Verhältnifs von Ce_3O_4 zum Hydrat 92,83, und aus dem Verhältnifs des Ce_3O_4 zum wasserfreien Sulfat 92,87. Die

maximalen Unterschiede der Einzelbestimmungen betragen resp. 0,36, 0,62 und 0,74. Als Atomgewicht des Cers sehen die Verfasser die Zahl 92,7 an mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,2 bis 0,3. [An anderem Orte (s. S. 1033) geben die Verfasser an, dafs sie O = 16 und S = 32 zur Grundlage gewählt haben. Für H berechnet sich aus ihren Versuchszahlen das Atomgewicht 1, so dafs also die Angaben sich auf H = 1, O = 16, S = 32 beziehen. Hätten die Verfasser sachgemäfs H = 1,0075 gesetzt, so hätte sich aus dem Wasserverlust des Hydrats die Zahl 92,90 ergeben, die mit der Zahl 92,87 weit besser übereinstimmt, welche aus dem Verhältnifs $(CeSO_4)_3 : C_8O_4$ folgt. Der Referent.] *Bdl.*

Schützenberger und Boudouard. Recherches sur les terres contenues dans les sables monazites [1]). — Didym- und lanthanfreies, aber etwas thorhaltiges Cersulfat wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. 1. Die festen Fractionen wurden durch überschüssiges Ammonoxalat von Thor befreit und wieder in Sulfate verwandelt. Die Sulfatlösung wurde mit Kupferoxyd behandelt, von dem gelösten Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit und eingedampft. Das feste Sulfat wurde analysirt a) durch Glühen, b) durch Bestimmung der Schwefelsäure. Beide Methoden ergaben für das Atomgewicht des Metalls den übereinstimmenden Werth von ca. 138. 2. Die Mutterlauge von der ersten Cersulfatfractionirung wurde mit Kupferoxyd behandelt. Der Niederschlag wurde, von Kupfer befreit, in Sulfat verwandelt; das Sulfat durch überschüssige gesättigte Natriumsulfatlösung in das Doppelsulfat verwandelt, und dieses in das Sulfat zurückverwandelt. Die Analyse nach a) und b) ergab für das Metall das Atomgewicht ca. 148. Das nach a) zurückbleibende Oxyd hatte die Zusammensetzung $Me_2O_3 . MeO_2$. 3. Die Doppelsulfate, welche bei der vorigen Operation in Natriumsulfatlösung löslich blieben, wurden in Sulfate verwandelt, und diese mit überschüssigem Ammonoxalat behandelt. Der Rückstand wurde in Sulfat verwandelt und zeigte nach a) und b) analysirt das Vorhandensein eines Metalles mit dem Atomgewichte ca. 157 an. Für das durch Glühen des Sulfats entstehende Oxyd mufs ebenfalls die Formel $Me_2O_3 . MeO_2$ angenommen werden. Verfasser glauben also drei mit dem Cer nahe verwandte Metalle isolirt zu haben: 1. mit dem Atomgewichte ca. 138, dessen Salze durch Kupferoxyd nicht gefällt werden; 2. mit dem Atomgewichte 148, dessen Salze sowohl durch Kupferoxyd, wie durch überschüssiges Natriumsulfat gefällt

[1]) Compt. rend. 124, 481—486.

werden, und 3. mit dem Atomgewichte 157, dessen Salze wohl durch Kupferoxyd, nicht aber durch Natriumsulfat gefällt werden. Charakteristisch für letzteres ist die Thatsache, dafs die Lösung des Sulfats beim Verdampfen nicht krystallisirt, sondern eine gummiähnliche Consistenz annimmt. Im Uebrigen zeigen alle drei Salze identisches Verhalten, auch spectralanalytisch. *Lt.*

Urbain und Boudischovsky. Recherches sur les sables monazites [1]). — In Folge der Untersuchungen von Schützenberger, Boudouard und Drofsbach war in den Monaziterden ein unbekanntes Element mit dem Atomgewichte von etwa 102 zu vermuthen. Da dasselbe in der Fraction enthalten sein mufste, welche durch Natriumhyposulfit gefällt wird, so beschränkten sich die Verfasser auf die Untersuchung dieses Antheils. Durch wiederholtes Fractioniren der Sulfate mit überschüssigem Kaliumsulfat wurde Didym entfernt. Die weitere Fractionirung basirt auf der Thatsache, dafs die Acetylacetonate der seltenen Erden in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Durch wiederholte Anwendung von Alkohol und Benzol als Lösungsmittel wurden drei Fractionen erhalten, bei denen Krystalle und Mutterlauge demselben Atomgewichte des Metalls entsprachen. Diese Atomgewichte sind etwa 96, etwa 100 und etwa 104. *Lt.*

O. Boudouard. Sur le cerium [2]). — Aus thorfreiem Cersulfat wurde Ceracetat hergestellt. 1. Das zuerst auskrystallisirende Acetat wurde wieder in Sulfat verwandelt und dieses der fractionirten Fällung mit Alkohol unterworfen. 2. Die Ceracetatmutterlauge wurde durch Concentration auf dem Wasserbade einer Fractionirung unterworfen. 3. Aus einer Ceracetatlösung wurde durch Wasserstoffsuperoxyd Ceroxyd gefällt, welches in Sulfat verwandelt wurde. Das Sulfat wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. 4. Cersulfat wurde mit Kaliumsulfat fractionirt gefällt und die einzelnen Fällungen wieder fractionirt durch Umkrystallisiren. In jeder Fraction wurde das Atomgewicht des Metalles sowohl im Bodenkörper, wie in der Mutterlauge durch Glühen des Sulfats bestimmt. Die Atomgewichte bewegen sich zwischen 133 und 140. Verfasser schliefst daraus in Uebereinstimmung mit Schützenberger [3]), dafs das Cer von einem Metall mit geringerem Atomgewicht begleitet ist, welches durch Oxydation ein Dioxyd giebt und mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz giebt, das in Kaliumsulfatlösung unlöslich ist. *Lt.*

---

[1]) Compt. rend. **124**, 618—621. — [2]) Daselbst **125**, 772—774. — [3]) Daselbst 120, 962.

Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber die elementare Einheit des Cerium genannten Körpers[1]). — Nach der obigen Arbeit der Verfasser hat Boudouard noch weiter die Ansicht aufrecht erhalten, dafs im Cerium neue, bisher unbekannte Elemente vorhanden seien. Indessen sind die Unterschiede in den Atomgewichten der einzelnen Fractionen jetzt schon kleiner geworden, als in den früheren Arbeiten von Boudouard und Schützenberger, und betragen nicht mehr 18, sondern nur noch 5 Proc. Aus den Untersuchungen von Boudouard selbst geht hervor, dafs seine Zahlen nicht sehr zuverlässig sind. Die Angabe, dafs das Acetat von Cer durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd nicht vollständig gefällt wurde, kann nur auf eine Beimengung anderer Erden oder auf einen Beobachtungsfehler zurückgeführt werden, da Ceriumacetat durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd vollständig gefällt wird. *Bdl.*

Boudouard. Ueber das Cerium[2]). — Der Verfasser bestreitet, dafs die Unterschiede zwischen den Einzelwerthen seiner Atomgewichtsbestimmungen gröfser wären als bei Wyrouboff und Verneuil. Er hält die Ansicht aufrecht, dafs reines Cerium in der Wärme durch Wasserstoffsuperoxyd aus dem Acetat nur theilweise gefällt wird. Sein Ceriumoxyd ist durchaus weifs; es wurde nach dem Verfahren von Debray dargestellt. *Bdl.*

Wyrouboff und A. Verneuil. Ueber das Atomgewicht des Ceriums[3]). — Die von den Verfassern für das Atomgewicht des Ceriums aus der allein zuverlässigen Bestimmung des Krystallwassers berechneten Zahlen variiren nur zwischen 92,85 und 92,49, also weit weniger als die zwischen 88,4 und 93,8 schwankenden Zahlen von Boudouard. Wenn das Cerium ein Gemisch mehrerer Elemente wäre, müfsten bei der fractionirten Krystallisation die Atomgewichte regelmäfsig ab- oder zunehmen. Bei dem unregelmäfsigen Gange der von Boudouard beobachteten Zahlen 91,6, 90,1, 91, 91,6, 92,6, 90,6 kann nicht auf eine Zerlegung des Ceriums durch Krystallisation in einzelne Fractionen geschlossen werden. Erst wenn Boudouard eine Probe seines angeblich neuen, aus Cerit erhaltenen Elementes vorlegen und in charakteristischen Eigenschaften beschreiben wird, kann man den Beweis seiner Existenz als geführt ansehen. Das ist bisher weder durch Schützenberger noch durch Boudouard geschehen. Dagegen

---

[1]) Compt. rend. 125, 950—951. — [2]) Daselbst, S. 1096—1097. — [3]) Daselbst, S. 1180—1181.

ist die Einheit des Ceriums durch die Arbeiten der Verfasser bestimmt nachgewiesen. *Bdl.*

Wyrouboff und Verneuil. Ueber die Reinigung und das Atomgewicht des Ceriums [1]). — Schützenberger hat neuerdings angegeben, dafs in dem Cerium mehrere Elemente vorhanden seien, deren Atomgewicht zwischen 85 und 104 schwankt. Indessen ergeben die Untersuchungen der Verfasser, dafs das Cerium von jedem beliebigen Ursprunge ein einheitliches Element ist, welches durch kein bekanntes Verfahren gespalten werden kann. Besonders schwierig ist nur die Trennung des Ceriums von Eisen, Didym, Lanthan und Thorium. Zur Trennung vom Eisen mufs man die Fällung mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat mehrfach wiederholen, weil sonst das gewonnene Cerocerioxyd Eisen enthält und rosa bis roth gefärbt ist. Durch Erhitzen mit Salpeter auf 320° gelingt es nicht, Didym und Lanthan vollständig abzutrennen. Es bilden sich complexe Verbindungen der Formel $Ce_3O_4 . 3MO$, worin M Didym oder Lanthan ist. Man kann leicht Didym und Lanthan entfernen, wenn man die Oxalate schwach glüht und mit Salpetersäure behandelt. Hierbei bildet sich, wenn die Mischung mehr als 50 Proc. Cer enthält, ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand, der aufser Ce_3O_4 noch DiO und LaO enthält. Man mufs dann die Oxalate in Salpetersäure lösen, etwas Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zusetzen und kochen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Man dampft die Lösung zur Syrupconsistenz ein, fügt 5 proc. Ammonnitratlösung hinzu und setzt tropfenweise Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit keine Gelbfärbung mehr zeigt, sondern durch Didym violett gefärbt ist. Man filtrirt und wäscht aus, wobei 75 Proc. des Ceriums gewonnen werden, das nur noch durch Thorium verunreinigt ist. Diese Verunreinigung wird entfernt, indem man die Oxalate oder die Nitrate mit Ammoniumcarbonat fällt, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird. Der Rest des Thoriums, der im Niederschlage bleibt, wird durch Krystallisation des Sulfats aus einer von überschüssiger Schwefelsäure freien Lösung bei 50 bis 60° entfernt, wobei das Thorium vollständig in der Mutterlauge bleibt. Es krystallisirt hierbei das Sulfat $(SO_4Ce)_3 . 8H_2O$, welches allein als Ausgangsmaterial für die Atomgewichtsbestimmung benutzt werden kann. Es bildet durchsichtige, kleine Krystalle vom spec. Gew. 2,885 bei 17°. Die an diesem Materiale vorgenommene Atomgewichtsbestimmung und ihre Ergebnisse sind oben (S. 1029) beschrieben worden. *Bdl.*

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 679—690.

Wyrouboff u. Verneuil. Sur la purification du cérium[1]. — Ceroxyd bildet sehr stabile basische Doppelsalze, in denen die Basis $Ce_3O_4 . 3 MeO$ enthalten ist, wo $Me = Ce, La, Di$ sein kann. Verfasser nehmen hierbei die Zusammensetzung des Ceroxyduls zu CeO, die des Oxyds zu Ce_3O_4 an. Cer soll in den Oxydulverbindungen (in Uebereinstimmung mit Berzelius) zweiwerthig sein. Durch Eindampfen einer Lösung der Nitrate bis zur Syrupconsistenz, Versetzen mit Ammonnitrat, kann man ein sehr reines basisches Ceroxydnitrat ausfällen, während Ceroxydul, Didym, Lanthan und Yttrium gelöst bleiben. Um das Cer von Thor zu trennen, werden die Nitrate oder Oxalate mit ammoniakalischer Ammoncarbonatlösung behandelt, wobei Thor gelöst bleibt. Um die letzten Spuren Thor zu entfernen, werden die Sulfate fractionirt krystallisirt. Thorsulfat, welches mit Cersulfat ein sehr leicht lösliches Doppelsalz bildet, bleibt in der Mutterlauge. Um Cer von Eisen zu befreien, wird die Lösung wiederholt mit Oxalsäure gefällt. Man kann auch das Sulfat auf 400 bis 500° erhitzen, wonach das Eisen in schwer löslichen Zustand übergeht. — Das so erhaltene Cer zeigt ein sehr constantes Atomgewicht. Sein Oxyd ist nach Glühen und Erkaltenlassen rein weifs. *Lt.*

G. von Knorre. Ueber die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden[2]. — Die Methode beruht darauf, dafs die gelb bis orange gefärbten Ceriverbindungen bei Gegenwart freier Säure durch Wasserstoffsuperoxyd zu farblosen Ceroverbindungen reducirt werden gemäfs den Gleichungen:

$$2 Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

oder

$$2 Ce(NO_3)_4 + H_2O_2 = Ce(NO_3)_6 + 2 HNO_3 + O_2.$$

Das Ende der Reduction erkennt man an der Entfärbung. Bei Ausführung der Methode versetzt man die angesäuerte Cerdioxydsalzlösung (bei Zimmertemperatur) mit einer überschüssigen gemessenen Menge von verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt und titrirt den Ueberschufs von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat zurück. Ist die Permanganatlösung gegen Eisen eingestellt und entspricht 1 ccm Permanganatlösung *c* mg Eisen, so zeigt 1 ccm der Mafsflüssigkeit

$$c . \frac{140}{56} \text{ mg Cer} = c \frac{172}{56} \text{ mg } CeO_2 = c . \frac{164}{56} \text{ mg } Ce_2O_3$$

an. Zweckmäfsig verwendet man keine zu concentrirte Permanganatlösung (nicht mehr als etwa 2 g $KMnO_4$ pro Liter). Bei

---

[1] Compt. rend. 124, 1230—1233. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 685—688, 717—725.

älteren Cerilösungen tritt die Reduction nicht sofort ein; dieses wird aber durch kurzes Kochen der mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung wieder herbeigeführt. Wird nicht angesäuert, so erhält man falsche Resultate. Da Cerisalze sehr leicht reducirt werden, so lag die Möglichkeit vor, daſs die Reduction schon beim Filtriren durch die Papierfasern eintreten könne; dieses ist aber nicht der Fall. Die Anwesenheit von Lanthan-, Didym-, Thorverbindungen und Eisenoxydsalzen stört die Bestimmung des Cers nach dieser Methode nicht. Zur Bestimmung des Cers in Cerosalzen ist die Oxydation zu Cerisalzen nothwendig. Diese Oxydation geschieht durch Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd nur unvollständig; ebenso führte die Elektrolyse und Mangansuperoxyd nicht zum Ziele. Dagegen wird eine vollständige Oxydation der Ceroverbindungen durch Kochen mit Ammonium- oder Kaliumpersulfat erreicht, indem sich die Persulfate in schwach saurer Lösung nach folgender Gleichung zersetzen: $\overset{I}{R}_2S_2O_8 + H_2O = \overset{I}{R}_2SO_4 + H_2SO_4 + O$, und der nascirende Sauerstoff oxydirend wirkt. Wird zu stark angesäuert, einerlei ob mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so findet keine Oxydation, sondern eine Reduction durch das dann nach folgender Gleichung gebildete Wasserstoffsuperoxyd: $H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$, statt. Da Persulfat und Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz ohne Einwirkung auf einander sind, so muſs man nach der Oxydation das Persulfat zerstören, bevor man zur Titration mit Wasserstoffsuperoxyd schreitet; durch fünf Minuten langes Kochen der Flüssigkeit bei Gegenwart von freier Schwefelsäure läſst sich das Persulfat fast vollständig zerstören. Bei der Oxydation mit Persulfat erhält man bei Anwendung von Salpetersäure zu niedrige Resultate. Die Methode wurde verwendet bei Glühkörperuntersuchungen, bei der Bestimmung des Cergehaltes in Thornitrat, bei Fluiduntersuchungen und bei der Bestimmung des Cergehaltes im Monazitsande; im letzteren Falle gehen nach dem Aufschlieſsen mit concentrirter Schwefelsäure durch Wasser in Lösung: Phosphorsäure, Titansäure, Ferro- bezw. Ferrisulfat und die Sulfate von Cer, Lanthan, Didym, Thor u. s. w. Hiervon wirken Phosphorsäure und Titansäure bei der Titration störend und sind deshalb in der Lösung Cer, Lanthan, Didym, Thor durch Oxalsäure als Oxalate zu fällen — bei Gegenwart von freier Schwefelsäure —, durch Glühen in Oxyde überzuführen und diese letzteren durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure aufzuschlieſsen. *Hf.*

E. Hintz und H. Weber. Zur Trennung von Thorerde und Ceroxyd[1]. — A. *Trennung durch Fällung mit Natriumthiosulfat.* Die Trennung kleiner Mengen von Thor und Cer durch Fällung mit Thiosulfat gelingt sehr gut. Bei dem Versuche gingen bei der Fällung aus verdünnten Lösungen nur unwägbare Spuren von Cer in den Thiosulfatniederschlag; bei der Fällung aus concentrirten Lösungen waren diese Mengen etwas gröfser, aber auch nicht in Betracht kommend; dieser minimale Fehler wird zum Theil dadurch, dafs eine geringe Menge Thorerde gelöst bleibt, ausgeglichen. B. *Trennung, gegründet auf die Löslichkeit des Thoroxalats in oxalsaurem Ammon.* Die Trennung der Thorerde von Ceroxyd mit oxalsaurem Ammon ist bei einmaliger Behandlung nicht vollständig. Durch eine Wiederholung der Behandlung erhält man bessere, aber immer noch etwas zu hohe Resultate für den Cergehalt, trotzdem eine deutlich nachweisbare Menge Ceroxalat in die Auflösung in oxalsaurem Ammon übergeht. Sehr kleine Mengen von Thoroxalat scheinen dagegen bereits bei einmaliger Behandlung vollständig gelöst zu werden. Bei den in der Praxis vorkommenden Fällen ist daher der Trennungsmethode mit Natriumthiosulfat der Vorzug zu geben. C. *Methode, gegründet auf die Löslichkeit des Thoroxalats in oxalsaurem Ammon unter Zusatz von essigsaurem Ammon.* Die Resultate entsprechen den unter B. erhaltenen. Bei der Analyse von Glühkörpern, bezw. von Proben Thornitrat des Handels führt man am besten die Trennung der Thorerde von Ceroxyd in der Weise aus, dafs man die betreffende Lösung mit Natriumthiosulfat versetzt, zum Kochen erhitzt, den entstandenen Niederschlag abfiltrirt und auswäscht. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, der zurückbleibende Schwefel eingeäschert, die Asche mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammon gefällt. Die salzsaure Lösung des Ammonniederschlages wird mit der Hauptlösung vereinigt. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser und *wenigen* Tropfen Salzsäure aufgenommen und die Lösung nochmals in gleicher Weise mit Natriumthiosulfat gefällt. Die in den Filtraten der ersten und zweiten Thiosulfatfällung erhaltenen Ammonniederschläge werden abfiltrirt, ausgewaschen, gelöst, die vereinigten Lösungen durch Abdampfen säurefrei gemacht und unter Zufügen von *einem* Tropfen Salzsäure wiederum mit Thiosulfat gefällt. Das nun erhaltene Filtrat wird mit Ammon

[1] Zeitschr. anal. Chem. 36, 676—685.

gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als Cerdioxyd gewogen. Zur Prüfung dieses Niederschlages auf Thorerde führt man denselben wieder in Oxalat über und behandelt dieses mit einer heifsen concentrirten Lösung von oxalsaurem Ammon; hierbei löst sich neben geringen Mengen Ceroxyd die Thorerde. *Hf.*

Ludwig Haber. Beitrag zur Kenntnifs einiger seltener Erden [1]). — Die seltenen Elemente Thorium, Cer, Lanthan, Didym und Zirkon können unter oft ganz einfachen Verhältnissen mit einigen organischen Säuren oder Salzen derselben Verbindungen eingehen, die meistens einen basischen Charakter haben. Zirkonium und Thorium geben aufserdem mit Chromsäure oder Kaliumbichromat sehr charakteristische Salze, welche Cer, Lanthan, Didym etc. nicht zeigen. Hier soll zunächst das Verhalten der seltenen Elemente zu Chromsäure und Kaliumbichromat, dann zu Natriumacetat und -formiat, ferner zu den gewöhnlichen organischen Säuren, wie Wein-, Citronen- und Aepfelsäure besprochen werden. — *Verhalten gegen Chromsäure und Bichromate.* Thoriumnitratlösung hinreichend verdünnt giebt, einige Zeit mit Chromsäure oder besser mit Natrium- oder Kaliumbichromat gekocht, einen prächtig krystallinischen, orangegelb gefärbten Niederschlag von Thoriumchromat nach der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O = Th(CrO_4)_2 + 2NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Die frei gewordene Salpetersäure löst einen Theil des Thoriumchromates und ebenso wirkt Chromsäure, die bei einem Ueberschufs von Natriumbichromat frei wird. Thoriumnitrat ist in Wasser fast unlöslich. Zirkonium giebt mit Chromsäure einen flockigen, orangegelb gefärbten Niederschlag, welcher in verdünnten Säuren kaum löslich ist. Nach der Analyse des Niederschlages ist eine basische Zusammensetzung des Salzes anzunehmen. *Verhalten gegen Natriumacetat.* Kocht man die Lösung eines Thoriumsalzes mit Natriumacetat, so bildet sich ein feinkörniger, schwerer, weifser Niederschlag, der in Wasser fast gar nicht, in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig aber leicht löslich ist. Nach der Analyse liegt ein basisches Thoriumacetat von folgender Zusammensetzung vor: $Th\begin{matrix}\lessdot(CH_3-COO)_2\\ \lessdot(HO)_2\end{matrix} + H_2O$. Cer, Lanthan und Didym werden auch nach längerem Kochen mit Natrium-

[1]) Monatsh. Chem. 18, 687—699.

acetat nicht gefällt. Wird eine Zirkonlösung mit Natriumacetat gekocht, so bildet sich ein weifser, flockig gelatinöser Niederschlag, der hartnäckig Wasser zurückhält und bei vorsichtigem Trocknen schliefslich in eine amorphe Masse von harzartiger Consistenz übergeht. Die Abscheidung des Zirkons durch essigsaures Natron als basisches Acetat verläuft fast quantitativ. Thoriumformiat bildet sich ähnlich wie Thoriumacetat, aber nicht so leicht; es fällt erst bei starker Verdünnung und anhaltendem Kochen als ein sehr schwerer, weifser, feinkörniger Niederschlag in Hexaëderform und von der Zusammensetzung $Th \lessgtr \begin{matrix}(H-COO)_2 \\ (OH)_2\end{matrix}$. Auch Cer, Lanthan und Didym geben mit Natriumformiat prächtig krystallisirte Salze, welche in heifsem und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und normale Constitution besitzen. Die eingehenden Untersuchungen des Cerformiats ergaben für Cer bedeutend kleinere, unter einander differirende Atomgewichte, worauf später noch zurückgekommen werden soll. Eine Zirkonsalzlösung giebt schon bei gelindem Erwärmen mit ameisensaurem Natrium einen flockigen, weifsen, voluminösen Niederschlag, welcher fast alles Zirkon enthält. Nach der Analyse liegt ein Gemenge von $x . Zr \overset{I}{\Sigma}_4 + y . Zr (OH)_4$ vor, wobei $\overset{I}{\Sigma}$ das einwerthige Säureradical bedeutet. *Weinsäureverbindungen.* Weinsäure giebt, mit Thoriumchloridlösung erhitzt, einen weifsen, flockigen Niederschlag, der langsam trocknet. Demselben kommt nicht die von Cleve angegebene Formel $Th_3(C_4H_4O_6)_4(HO)_4 + 5 H_2O$ zu, sondern die Formel $Th(C_4H_4O_6)(HO)_2 = (OH)_2\overset{IV}{Th}[COO-C_2\overset{II}{H_2}(OH)_2-COO]$. Cer, Lanthan und Didym fallen durch Weinsäure nicht, wohl aber Zirkonium als weifser, voluminöser Niederschlag, der aber nach der Analyse auch hier kein constant zusammengesetztes Salz ausmacht. *Citronensaures Thorium* entsteht in ähnlicher Weise wie das weinsaure Salz; es stellt weifse Flocken dar, die ein dichteres Gefüge besitzen, als das weinsaure Thorium. Bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser löst sich das Salz theilweise und fällt beim Erhitzen wieder aus. Die Analyse ergiebt $Th . C_6H_6O_8$, welche Formel folgender Constitutionsformel entspricht:

$$\overset{III}{C_3H_4}(OH) \begin{matrix} \diagup COO \diagdown \\ -COO- \\ \diagdown COO \diagup \end{matrix} \overset{IV}{Th}-OH.$$

Aepfelsaures Thorium fällt durch Zusatz von freier Aepfelsäure nach längerem Kochen als weifser, körnig-krystallinischer Niederschlag, der sich rasch absetzt und in Wasser fast unlöslich ist.

Seine Zusammensetzung ist $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$ und kommt demselben hiernach folgende Structurformel zu:

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{OH-Th} \lt \begin{array}{l} COO-C_2H_3(OH)-COO \\ COO-C_2H_3(OH)-COO \end{array} \\ \overset{IV}{OH-Th} \lt COO-C_2H_3(OH)-COO. \end{array}$$

Die mit Citronensäure und Aepfelsäure erhaltenen Zirkonsalze zeigen ebenfalls wie die anderen Salze des Zirkoniums keine constante Zusammensetzung. Im Allgemeinen ergeben diese Untersuchungen, dafs gegenüber den angewandten Reagentien Zirkonium fast quantitativ abgeschieden wird, Thorium nicht in dem gleichen Mafse und die Metalle der Ceritgruppe entweder gar nicht, oder unter Bildung von Verbindungen anderer Constitution fallen. Zirkonium und Thorium bilden mit den organischen Säuren basische Salze, von denen diejenigen des Thoriums constant zusammengesetzt sind, diejenigen des Zirkoniums aber keine constante Zusammensetzung zeigen. *Hf.*

M. Marc Delafontaine. On the separation of thoria from zirconia [1]). — Um Zirkon, Titan, Thor und Cer von einander zu trennen, schmilzt der Verfasser das Gemenge mit saurem Kaliumfluorid. Die Schmelze wird mit heifsem Wasser, welches etwas Flufssäure enthält, ausgelaugt. Die Lösung enthält Titan und Zirkon und wird mit Wasserstoffsuperoxyd von Titan befreit. Die unlöslichen Fluoride werden in Sulfate verwandelt und diese mit überschüssigem Ammonoxalat behandelt, in welchem Thor löslich, Cer dagegen unlöslich ist. *Lt.*

P. Schützenberger und Boudouard [2]) berichteten *über die in den Monazitsanden vorkommenden Yttererden.* Zur Trennung wurden zwei Methoden angewandt: 1. Fractionirte Krystallisation der Sulfate in der Hitze; 2. partielle Zersetzung der Nitrate zwischen 300 bis 330° [3]). Die fortschreitende Trennung wurde controlirt durch gleichzeitige Bestimmung des Atomgewichtes, indem man gewogene Mengen der Sulfate in Oxyde bei Rothgluth umwandelte. Die Methode der fractionirten Krystallisation der Sulfate gab nur unbefriedigende Resultate, wogegen die Zersetzung der Nitrate erlaubte, ein Yttererdengemisch vom Atomgewichte 105 bis 108 zu zerlegen in Portionen mit dem Atomgewichte 96 (untere Grenze) und solche mit dem Atomgewichte 150 (obere

[1]) Chem. News 75, 229. — [2]) Compt. rend. 123, 782. — [3]) Diese Operation wurde ausgeführt in einer cylindrischen Platinschale, die sich in einem schmelzenden Bade gleicher Moleküle Soda und Salpeter befand.

Grenze); eine dieser Portionen mit dem Atomgewichte 102 bis 103 zeigte besondere Beständigkeit. Als Beispiel der partiellen Zersetzung der Nitrate diene die erste Operation, welche mit einem Yttererdengemische vom Atomgewichte 104,2 bis 104,65 vorgenommen wurde; die Resultate der weiteren Operationen [1]) mögen im Originale nachgesehen werden. Man hatte also das Nitrat der Erden vom Atomgewichte 104,2 bis 104,65 getrocknet und in der cylindrischen Platinschale [2]) so lange auf 310 bis 330° erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entwichen, wobei eine krystalline Masse von constantem Gewichte resultirt. Man zieht letztere mit heifsem Wasser aus; es scheiden sich unlösliche basische Nitrate ab; das Filtrat wird eingedampft, und der Rückstand in gleicher Weise behandelt.

Ursprüngliches Atomgewicht 104,2 bis	104,65	
1. Basisches Nitrat	107,95	Gefundene Atomgewichte
2. „ „	105,60	
3. „ „	102,20	
Mutterlauge	103,00	

In den untersuchten ca. 10 kg Monazitsand wurden nur 4 bis 5 g Erden mit einem Atomgewichte von 93 bis 94,5 gefunden; ihre partielle Zersetzung ergab aus der Mutterlauge eine Erde mit dem Atomgewichte 91,25; letzteres allein nähert sich dem Werthe für Yt = 89. Trotz dieser grofsen Verschiedenheit in den gefundenen Atomgewichten, welche von 91,25 bis 148 variiren, geben alle diese Erden in Form ihrer Chloride ein unter sich sehr ähnliches *Funkenspectrum*, das sogar mit jenem des Ausgangsmaterials fast identisch ist. Das Spectrum zeigt hauptsächlich zwei Banden von

$$\lambda = 618 \text{ bis } 614 \quad \text{und} \quad \lambda = 602 \text{ bis } 595{,}5;$$

die hellsten Streifen des Spectrums liegen zwischen

$$\lambda = 499 \text{ bis } 497{,}5 \quad \text{und} \quad \lambda = 481{,}5 \text{ bis } 480.$$

Bei alleiniger spectroskopischer Prüfung hätte man daher vorliegendes Gemisch von Erden für Yttererde gehalten mit höchstens einigen Procenten Verunreinigung. *Sm.*

M. Marc Delafontaine berichtete über *einige colloidale Verbindungen der seltenen Metalle* [3]). In mäfsig verdünnter *Yttriumacetatlösung* ruft tropfenweiser Zusatz von verdünntem Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich beim Schütteln zunächst immer

[1]) Im Ganzen 21. — [2]) Diese Operation wurde ausgeführt in einer cylindrischen Platinschale, die sich in einem schmelzenden Bade gleicher Moleküle Soda und Salpeter befand. — [3]) Chem. News 13, 284.

wieder auflöst. Wird so viel Ammoniak hinzugefügt, dafs die Flüssigkeit schwach danach riecht und rothes Lackmuspapier davon gebläut wird, so ist die Lösung schwach opalescirend; beim Kochen schied sie einen gallertartigen Niederschlag ab, welcher sich, wenn nicht zu lange gekocht wurde, beim Abkühlen wieder auflöste. Bei der Dialyse dieser Lösung geht aufser Ammonacetat auch ein Theil des Acetates der seltenen Erde durch die thierische Membran. Die gleiche colloidale Lösung stark basischen Yttriumacetates erhält man auch durch länger andauerndes Schütteln von Yttererde mit deren Acetatlösung. Nach 36 bis 72 Stunden besitzt die klare Lösung folgende Eigenschaften: sie ist durchsichtig, opalescirend und zeigt schwache Fluorescenz; auch bei wochenlangem Stehen bleibt die Flüssigkeit klar. Ihr Geschmack ist stark adstringirend und etwas süfslich; rothes Lackmuspapier wird gebläut. Beim Kochen tritt mehr oder weniger vollständige Coagulation ein; dieselbe Erscheinung zeigt sich schon bei 60°. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt eine gummiartige Masse, die sich nicht immer wieder vollständig in Wasser löst, beim Glühen des Rückstandes ist schwache Verkohlung wahrnehmbar. Die dialysirte Lösung wird durch wenig verdünnte Oxalsäure coagulirt; gröfsere Mengen dieser Säure fällen natürlich das gewöhnliche, pulverige Erdoxalat aus. — *Didym-*, *Lanthan-* und *Erbiumacetat* geben ähnliche colloidale Verbindungen; die colloidale Lösung des stark basischen Didymacetates ist weniger beständig, als jene des entsprechenden Yttriumsalzes. — Gemäfs Linebarger's Untersuchungen über colloidale Wolframsäure können obige colloidale Lösungen auch aufgefafst werden als Lösungen *hochcondensirter Hydrate*, in welchen eine geringe Menge Erdacetat als Beimengung enthalten ist. *Sm.*

Harry C. Jones u. Charles R. Allen. The conductivity of Yttrium sulphate [1]. — Zur Leitfähigkeitsbestimmung des Yttriumsulfates verwendeten die Verfasser ein Präparat, das durch Lösen von Yttriumoxyd, gewonnen durch Verbrennen des aus salpetersaurer Lösung gefällten Oxalates, in überschüssiger reiner Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung zur Trockne bei einer Temperatur wenig oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure dargestellt wurde. Sie benutzten die Kohlrausch'sche Methode und erreichten die verschiedenen Verdünnungen durch Entfernung der Hälfte der Lösung und Ersatz derselben durch *reines* destillirtes Wasser. Sie beziehen die Molekularleitfähigkeit auf das Volumen *v*,

[1]) Amer. Chem. J. 18, 319—321.